

ZEITSCHRIFT FÜR KRISTALLOGRAPHIE, MINERALOGIE  
UND PETROGRAPHIE / ABTEILUNG A

# ZEITSCHRIFT FÜR KRISTALLOGRAPHIE

KRISTALLGEOMETRIE, KRISTALLPHYSIK.  
KRISTALLCHEMIE

BEGRÜNDET VON P. v. GROTH

UNTER MITWIRKUNG VON

G. AMINOFF-STOCKHOLM, SIR W. H. BRAGG-LONDON, W. L. BRAGG-CAMBRIDGE,  
V. M. GOLDSCHMIDT-OSLO, K. HONDA-SENDAI, F. M. JAEGER-GRONINGEN, A. JOFFÉ-  
LENINGRAD, ST. KREUTZ-KRAKAU, SIR H. A. MIERS-LONDON, C. PALACHE-CAMBRIDGE  
(MASS.), W. J. VERNADSKY-LENINGRAD, R. W. G. WYCKOFF-PRINCETON N. J.

herausgegeben von

P. Niggli

P. P. Ewald / M. v. Laue

BAND 102

1940

---

AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M.B.H. / LEIPZIG

---

Reprinted with the permission of Akademische Verlagsgesellschaft, Frankfurt

JOHNSON REPRINT  
CORPORATION

111 Fifth Avenue, New York, N.Y. 10003

JOHNSON REPRINT  
COMPANY LIMITED

Berkeley Square House, London, W. 1

# Inhaltsverzeichnis des 102. Bandes.

## Heft 1. (Ausgegeben im September 1939.)

	Seite
<i>Haymo Heritsch</i> (Graz), Die Struktur des Libethenites $Cu_2(OH)[PO_4]$ . . .	1
<i>T. Ito</i> and <i>H. Sawada</i> (Tokyo), The Crystal Structure of Tellurite ( $TeO_2$ ). (With 9 figures) . . . . .	13
<i>G. Bradistilov</i> (Sofia), Zur Berechnung der elektrostatischen Potentiale im Fluoritgitter . . . . .	26
<i>I. N. Stranski</i> (Sofia), Notiz zur Arbeit von G. Bradistilov über die Be- rechnung elektrostatischer Potentiale im Fluoritgitter . . . . .	47
<i>Otto Grütter</i> (Basel), Kristallographische Untersuchungen an Perchloraten der drei Basen: 1-Dimethylamino-6-hydroxy-dihydrocarvon (Base I), 1-Hydroxy- 6-dimethylamino-dihydrocarvon (Base II) und 6-Dimethylaminocarvon (Base III). (Mit 3 Textfiguren) . . . . .	48
<i>H. J. Verweel</i> (†) and <i>C. H. MacGillavry</i> (Amsterdam), The Crystal Structure of Succinic Acid $COOH-CH_2-CH_2-COOH$ . (With 5 figures) . . .	60
Kürzere Originalmitteilungen und Notizen:	
<i>Hugo Strunz</i> und <i>Joachim Schroeter</i> (Berlin), Plan einer Klassifikation der natürlichen Phosphate, Arsenate und Vanadate . . . . .	71
Bücherbesprechungen . . . . .	79
Eingegangene Bücher . . . . .	84

## Heft 2. (Ausgegeben im November 1939.)

<i>A. Ehringhaus</i> (Göttingen), Drehkompensatoren mit besonders großem Meß- bereich. (Mit 10 Textfiguren) . . . . .	85
<i>S. L. Chorghade</i> (Calcutta), The Crystal Structure of Bromanil, $C_6Br_4O_2$ . .	112
<i>Raymond Pepinsky</i> (Chicago), Crystal Structure of Lithium Hydroxide Mono- hydrate. (With 4 figures) . . . . .	119
<i>F. A. Kröger</i> (Eindhoven - Holland), Solid Solutions in the Ternary System $ZnS-CdS-MnS$ . (With 1 figure) . . . . .	132
<i>F. A. Kröger</i> (Eindhoven - Holland), Note on the Wurtzite-Sphalerite Tran- sition of Zincsulfide . . . . .	136



## Kürzere Originalmitteilungen und Notizen:

<i>J.-E. Hiller</i> (Berlin), Über den Falkmanit . . . . .	138
<i>J.-E. Hiller</i> und <i>Wilhelm Hofmann</i> (Berlin), Nachtrag zu der Arbeit von J.-E. Hiller: »Röntgenographische Bestimmungsmethoden und Unter- suchung der Bleispiessglanze« . . . . .	143
<i>W. Nowacki</i> (Bern), Die Begriffe »Gestalt—Tracht—Habitus« in der Kristall- morphologie. (Mit 3 Textfiguren) . . . . .	144
<i>F. M. Quodling</i> and <i>D. P. Mellor</i> (Sydney), The Double Refraction of $BaCdCl_4 \cdot 4 H_2O$ . . . . .	146
Eingegangene Bücher . . . . .	146
Strukturbericht: 22. Titelsammlung (16. Juli 1939 bis 30. September 1939) .	147

## Heft 3. (Ausgegeben im Februar 1940.)

<i>M. v. Stackelberg</i> und <i>E. Rottenbach</i> (Bonn), Dichte und Struktur des Zirkons. III. Die Natur der Lamellen-Zirkone. (Mit 4 Textfiguren) . . . . .	173
<i>H. Seifert</i> (Berlin), Über die Orientierung von Oxydationsschichten auf Zink- blendekristallen. (Mit 7 Textfiguren) . . . . .	183
<i>E. H. Wiebenga</i> (Geneva), The Crystal Structure of Diphenyldiacetylene. $C_6H_5-C \equiv C-C \equiv C-C_6H_5$ . (With 5 figures) . . . . .	193
<i>M. v. Stackelberg</i> und <i>E. Rottenbach</i> (Bonn), Dichte und Struktur des Zirkons. IV. Die Ursache der Isotropisierung des Zirkons . . . . .	207

## Kürzere Originalmitteilungen und Notizen:

<i>H. Tertsch</i> (Wien), Bemerkungen zur Herleitung der 32 Kristallklassen. (Mit 2 Textfiguren) . . . . .	209
<i>J. Robitsch</i> (Leoben), Kalkspatskelette aus dem Quecksilberbergbau Stocken- boi, Kärnten. (Mit 2 Textfiguren) . . . . .	216
<i>W. Nowacki</i> (Bern), Bemerkungen zu der Arbeit von A. P. Honess and J. R. Jones: "Etch figure investigations with optically active solvents" .	217
Bücherbesprechungen . . . . .	219
Strukturbericht: 23. Titelsammlung (1. Oktober 1939 bis 15. Dezember 1939) .	222

## Heft 4. (Ausgegeben im März 1940.)

<i>Narayanchandra Chatterjee</i> (Indien), Struktur-Untersuchungen von natürlichem und künstlichem Yttrifluorit mit Hilfe der Fluoreszenz- und Ab- sorptionsspektren. (Mit 9 Textfiguren) . . . . .	245
<i>Kurt Spangenberg</i> (Breslau), Zur Persistenz der Feinausbildung der Flächen von $NaCl$ -Wachstumskörpern. I. Mitteilung. Substanzanlagerung und Übersättigung bei verschiedenen Stadien von $NaCl$ -Wachstumskörpern. Von <i>Günter Nüschmann</i> (Breslau) . . . . .	285

<i>Kurt Spangenberg</i> (Breslau), Zur Persistenz der Feinausbildung der Flächen von <i>NaCl</i> -Wachstumskörpern. II. Mitteilung. Die morphologische Entwicklung der Flächen von <i>NaCl</i> -Wachstumskörpern des Typus I bei hoher Übersättigung. Von <i>Kurt Spangenberg</i> und <i>Günter Nitschmann</i> (Breslau). (Mit 23 Textfiguren) . . . . .	309
--	-----

Kürzere Originalmitteilungen und Notizen:

<i>K. Spangenberg</i> (Breslau), Unwirksamer Übersättigungsbereich und angebliche Abhängigkeit der Sättigungskonzentration vom Realkristallbau des Bodenkörpers . . . . .	345
Bücherbesprechungen . . . . .	349

Heft 5. (Ausgegeben im Mai 1940.)

<i>Joh.-E. Hiller</i> (Berlin), Versuch einer Klassifikation der Sulfide nach strukturellen Gesichtspunkten . . . . .	353
<i>U. Dehlinger</i> (Stuttgart) und <i>G. E. R. Schulze</i> (Dresden), Kristallchemie der Verbindungen vom Typ <i>MgCu<sub>2</sub></i> und <i>MgZn<sub>2</sub></i> . (Mit 3 Textfiguren) . .	377
<i>G. Menzer</i> (Berlin-Dahlem), Symbole von Flächen, Kanten und Punkten im hexagonalen System. (Mit 6 Textfiguren) . . . . .	391

Kürzere Originalmitteilungen und Notizen:

<i>K. Banerjee</i> und <i>S. N. Sengupta</i> (Dacca, Indien), Space-Group of Anthraquinone Crystals . . . . .	415
---	-----

Heft 6. (Ausgegeben im Juni 1940.)

<i>C. H. Edelman</i> und <i>J. Ch. L. Favejee</i> (Wageningen, Netherlands), On the Crystal Structure of Montmorillonite and Halloysite. (With 8 figures) . . .	417
<i>M. Straumanis</i> (Riga), Die Gitterkonstanten und Ausdehnungskoeffizienten des Tellurs und Selens. (Mit 8 Textfiguren) . . . . .	432
<i>Willi Kleber</i> (Bonn), Zur Deutung der mit optisch-aktiven Säuren erzeugten Ätzerscheinungen . . . . .	455

Kürzere Originalmitteilungen und Notizen:

<i>H. Nowotny</i> und <i>H. Zahn</i> (Karlsruhe), Orientierung von pulverförmigem $\beta$ - <i>Ag<sub>2</sub>S</i> durch einseitigen Druck. (Mit 1 Textfigur) . . . . .	462
Strukturbericht: 24. Titelsammlung (16. Dezember 1939 bis 15. April 1940) .	464
Autorenregister zu Band 102 . . . . .	478
Sachregister zu Band 102 . . . . .	479

---

First reprinting, 1965, Johnson Reprint Corporation

Printed in Germany

Lessing-Druckerei Wiesbaden



# Die Struktur des Libethenites $\text{Cu}_2(\text{OH})[\text{PO}_4]$ .

Von Haymo Heritsch, Graz.

H. Strunz (4) hat aus der Ähnlichkeit der Metrik und Morphologie, aus der Gleichheit der Gittersymmetrie und aus der Analogie der chemischen Zusammensetzung der drei Mineralien Andalusit  $\text{Al}_2\text{O}[\text{SiO}_4]$ , Libethenit  $\text{Cu}_2(\text{OH})[\text{PO}_4]$  und Adamin  $\text{Zn}_2(\text{OH})[\text{AsO}_4]$  auf ihre gitterbauliche Verwandtschaft geschlossen. Inzwischen hatte P. Kokkoros (2) eine Strukturbestimmung an Adamin ausgeführt, die tatsächlich die Ähnlichkeit der Struktur mit Andalusit zeigte. Ferner habe ich (3, 4) die Struktur des ebenfalls isomorphen Olivenites bestimmt und auch hier die Struktur analogie mit Andalusit bzw. mit Adamin gefunden. Diese Übereinstimmung wird allerdings erst erreicht, wenn man die X- und Y-Richtung vertauscht. Die zunächst offenstehende Frage, wie sich Libethenit in dieser Beziehung verhält, ist in dieser Arbeit behandelt.

Schon in einem Vorbericht konnte ich (5) darauf hinweisen, daß vorläufige Berechnungen am Libethenit ebenfalls eine Vertauschung der beiden horizontalen Achsen nahelegen.

Als Material zu den Röntgenaufnahmen kamen Kristalle von Libethen zur Verwendung. Die Aufnahmen wurden teils in Tübingen, teils in Wien hergestellt. An Aufnahmen hatte ich zur Verfügung: zwei Weißenberg-Aufnahmen mit der Drehachse um  $[001]$ , und zwar eine Äquatoraufnahme und eine Pseudoäquatoraufnahme der zweiten Schichtlinie, ferner eine Drehaufnahme um  $[001]$  und eine Drehaufnahme um  $[100]$  (Achsenangaben in der alten Aufstellung). Eine gewisse Schwierigkeit bringt die Tatsache mit sich, daß bei größeren Kristallen statt eines Reflexes mehrere benachbarte erscheinen (vgl. Strunz (4)). Trotzdem ließen sich durch Wahl geeigneter Kristalle sehr gut brauchbare Aufnahmen erzeugen. Es sind durchwegs Aufnahmen mit Kupferstrahlung.

Die Vermessung der Gitterkonstanten an den Drehaufnahmen ergab für  $a = 8,06 \text{ \AA}$  und für  $c = 5,89 \text{ \AA}$ , die Vermessung an den Weißenberg-Aufnahmen ergab für  $a = 8,09 \text{ \AA}$  bzw.  $8,07 \text{ \AA}$ , für  $b = 8,44 \text{ \AA}$  bzw.  $8,36 \text{ \AA}$ , also praktisch völlige Gleichheit (mit Ausnahme des letzten Wertes) mit den entsprechenden von Strunz bestimmten Werten:  $a = 8,08 \text{ \AA}$ ,  $b = 8,43 \text{ \AA}$ ,  $c = 5,90 \text{ \AA}$  (alles in der alten Aufstellung). Ich benützte daher die Strunzschen Werte. Mit diesen Werten ließen sich die Aufnahmen einwandfrei indizieren. Die erscheinenden Indizes

stimmen auf die Raumgruppe  $D_{2h}^{12}$ , wie schon Strunz (1) feststellte. Der Elementarkörper enthält  $4 Cu_2(OH) [PO_4]$ .

Die Parameterbestimmung ging nach folgender Überlegung. Die Isomorphie mit Olivenit ließ die schon erwähnte Vertauschung der Achsen und ähnliche Parameter erwarten. Die Berechnung begann am Äquator der Drehaufnahme um  $[001]$  und an der Weißenberg-Aufnahme von demselben Äquator. Die Intensitäten dieser Aufnahmen wurden untereinander verglichen, wegen einer eventuellen Verfälschung der Intensitäten in der Weißenberg-Aufnahme (6). Ich nahm also einmal Vertauschung der Achsen an und wendete dann das gleiche Verfahren an wie bei Olivenit (4): für die  $P$ -,  $Cu$ - und  $O$ -Positionen variierte ich die  $x$ - und  $y$ -Parameter in einem Bereich von  $10^\circ$  und berechnete die entsprechenden Intensitäten. Als Ausgangspunkt für die Variation nahm ich die Werte, die ich für Olivenit gefunden hatte (4). Ich wählte also auch bei Libethenit die Zelle, wie sie Taylor für Andalusit gewählt hatte. Strukturfaktor und die übrigen Intensitätsfaktoren handhabte ich wie bei Olivenit. Wegen der 12 freien  $x$ - und  $y$ -Parameter ist die Zahl der Kombinationen sehr groß. Aber auch hier fallen schon bei einer geringen Anzahl von Indizes viele Parameterkombinationen weg. Zur Ausscheidung der unbrauchbaren Parameterkombinationen benützte ich folgende Indizes: (020), (200), (400), (040), (410), (250), (630), (730). Aus den verbleibenden Parameterkombinationen gewann ich durch Mittelbildung die in Tabelle I verzeichneten Werte. Die  $z$ -Parameter können auch hier nach den Überlegungen von Taylor (7) bzw. Kokkoros (2) genommen werden.

Tabelle I.

Atom	$2\pi x$	$2\pi y$	$2\pi z$	$x/a$	$y/b$	$z/c$	Punkt- lage
$O_A = OH$	$42^\circ$	$-50^\circ$	$0^\circ$	0,116	-0,139	0	4g
$O_B$	$28^\circ (152^\circ)$	$-57^\circ (123^\circ)$	$180^\circ (0^\circ)$	0,078	-0,158	0,500	4g
$O_C$	$45^\circ$	$137^\circ$	$0^\circ$	0,125	0,380	0	4g
$O_D$	$85^\circ$	$50^\circ$	$90^\circ$	0,236	0,139	0,250	8h
$P$	$88^\circ$	$91^\circ$	$0^\circ$	0,244	0,252	0	4g
$Cu_I$	$0^\circ$	$0^\circ$	$90^\circ$	0	0	0,250	4e
$Cu_{II}$	$-44^\circ$	$132^\circ$	$0^\circ$	-0,122	0,367	0	4g

In der Tabelle II sind die mit diesen Parametern gerechneten Intensitäten mit den Intensitäten der oben beschriebenen Aufnahmen verglichen. Die gerechneten und beobachteten Intensitäten stimmen so überein, daß die in Tabelle I gegebenen Parameter als richtig gewählt anzusehen sind. Die Intensitäten sind visuell geschätzt.



Tabelle II.  
Weißenberg-Äquatoraufnahme um [001].

Index alt	Index neu	I ber.	I beob.	Index alt	Index neu	I ber.	I beob.	Index alt	Index neu	I ber.	I beob.
010	400	—	—	530	350	1,1	+2	660	660	2,0	+3
100	040	—	—	160	610	2,3	+3	570	750	3,0	4
110	110	20,3	+10	600	060	3,9	—4	750	570	4,1	5
020	200	1,5	+1	610	160	1,4	2	830	380	0,0	0
200	020	1,6	+1	260	620	6,2	—8	090	900	—	—
120	210	16,1	10	450	540	0,0	1	480	840	0,0	0
210	120	10,8	—10	620	260	4,3	5	190	910	0,6	1
220	220	30,9	+ +10	540	450	0,2	1	290	920	0,9	+2
030	300	—	—	360	630	0,5	+1	840	480	0,4	0
300	030	—	—	630	360	0,0	—1	900	090	—	—
130	310	23,2	10	070	700	—	—	670	760	1,0	2
310	130	18,2	+10	170	710	0,2	0	910	190	0,6	2
230	320	1,0	+2	550	550	0,4	3	760	670	0,3	0
320	230	2,3	+3	700	070	—	—	390	930	3,8	4
040	400	0,7	+1	270	720	0,8	—1	580	850	0,0	0
140	410	1,3	2	460	640	1,9	+4	920	290	1,8	3
400	040	2,6	+3	710	170	0,5	—1	850	580	0,0	0
410	140	0,1	+2	640	460	0,1	+1	930	390	3,3	3
330	330	2,1	+3	720	270	0,0	—1	490 <sup>1)</sup>	940	0,1	0
240	420	2,1	+2	370	730	5,0	7	0,10,0	10,0,0	0,9	1
420	240	4,0	4	730	370	3,3	+5	1,10,0	10,1,0	0,1	0
050	500	—	—	560	650	1,4	+3	770	770	2,0	2
340	430	0,0	0	080	800	12,4	10	680	860		
150	510	9,3	—8	650	560	0,0	0	940	490	5,6	8
430	340	0,1	0	180	810	0,0	0	2,10,0	10,2,0		
500	050	—	—	470	740	0,0	—1	860	680	0,1	0
510	150	7,8	—6	280	820	0,2	0	590	950	5,3	6
250	520	0,1	1	740	470	0,0	0	10,0,0	0,10,0	0,4	0
520	250	3,7	5	800	080	12,1	8	10,1,0	1,10,0	2,0	0
440	440	19,8	+10	810	180	0,3	+3	3,10,0	10,3,0		
350	530	0,6	2	820	280	0,1	1				
060	600	0,1	1	380	830	0,0	—1?				

Drehkristallaufnahme [001]. 1. Schichtlinie.

011	101	32,3	10	221	221	6,6	5	041	401	—	—
101	011			031	301	8,7	5	141	411	4,4	4
111	111	0,0	0	301	031	15,3	8	401	041	—	—
021	201	—	—	131	311			411	141	5,7	4
201	021	—	—	311	131	7,3	5	331	331		
121	211	0,1	0	231	321	0,2	0	241	421	0,3	0
211	121	0,0	0	321	231	0,1	0	421	241	0,6	1

1) Von hier ab nur mehr Drehaufnahme.

## Drehkristallaufnahme [004]. 1. Schichtlinie (Fortsetzung).

Index alt	Index neu	I ber.	I beob.	Index alt	Index neu	I ber.	I beob.	Index alt	Index neu	I ber.	I beob.
051	501	1,8	3	071	701	0,8	—1	821	281		
341	431			171	711	0,0	0	381	831	1,4	2
151	511	12,3	7	551	551	0,0	0	661	661	0,8	0,5
431	341			701	071			571	751	2,8	2
501	051	0,6	2	271	721	0,9	0,5	751	571	2,1	0,5
511	151	4,9	—4	461	641			831	381		
251	521	0,0	0	711	171	0,1	0	091	901	1,6	1
521	251	0,0	0	641	461	0,0	0	481	841		
441	441			721	271	0,0	0	191	911	0,0	0
351	531	0,1	0	371	731	1,7	1	291	921	0,2	0
061	601	—	—	731	371	1,2	0	841	481		
531	351			561	651	0,0	0	901	091	0,6	0,5 ?
161	611	0,0	0	081	801	—	—	671	761		
601	061	—	—	651	561	0,1	0	911	191	0,1	0,5 ?
611	161			181	811	0,7	1	761	671		
261	621	1,4	—2	471	741	1,8	1	391	931	2,1	2
451	541	2,7	+2	281	821	0,0	0	581	851		
621	261			741	471	1,7	2	921	291	0,0	0
541	451	2,2	2	801	081	—	—	851	581	1,9	1
361	631	0,1	0	811	181	1,4	0,5 ?	931	391	3,8	3
631	361	0,1	0					491	941	2,5	3

## Drehkristallaufnahme [004]. 2. Schichtlinie.

012	102	—	—	422	242	12,9	8	362	632	0,2	0
102	012	—	—	052	502	—	—	632	362	0,6	0,5 ?
112	112	22,4	10	342	432			072	702	—	—
022	202			152	512	1,4	2	172	712	3,2	3,5
202	022	14,9	8	432	342			552	552	3,0	3
122	212			502	052	—	—	702	072	—	—
212	122	8,8	8	512	152	0,8	1	272	722		
222	222	3,3	3	252	522	1,9	2	462	642	3,4	3
032	302	—	—	522	252	3,4	3	712	172	3,4	3
302	032	—	—	442	442	3,3	3	642	462	6,2	+4
132	312	1,2	2	352	532	3,4	3	722	272	0,0	0
312	132	2,5	2	062	602			372	732	0,4	0
232	322	2,0	2	532	352	6,6	4	732	372	0,2	0
322	232	1,8	2	162	612	0,9	1	562	652		
042	402	13,4	10	602	062	1,2	1	082	802	1,3	1
142	412			612	162			652	562		
402	042	6,0	7	262	622	0,5	1	182	812	0,1	0
412	142			452	542			472	742	0,0	0
332	332	10,0	8	622	262	0,3	1	282	822	3,5	3
242	422	5,8	7	542	452						



## Drehkristallaufnahme [001], 2. Schichtlinie (Fortsetzung).

Index alt	Index neu	<i>I</i> ber.	<i>I</i> beob.	Index alt	Index neu	<i>I</i> ber.	<i>I</i> beob.	Index alt	Index neu	<i>I</i> ber.	<i>I</i> beob.
742	472	0,4	0,5?	752	572	0,6	0,5	902	092	—	—
802	082			832	382			672	762	4,3	3
812	182	0,0	0	092	902	—	—	912	192		
822	282	2,6	2	482	842	8,8	6	762	672	0,3	0
382	832			192	912			392	932	0,0	0
662	662	1,4	0,5	292	922	7,1	5	582	852	0,7	0
572	752			842	482			922	292	2,7	5

## Weißenberg Pseudoäquatoraufnahme um [001] 2. Schichtlinie.

Index alt	Index neu	<i>I</i> ber.	<i>I</i> beob.	Index alt	Index neu	<i>I</i> ber.	<i>I</i> beob.	Index alt	Index neu	<i>I</i> ber.	<i>I</i> beob.
012	402	—	—	252	522	3,7	—6	082	802	0,4	—1
102	012	—	—	522	252	6,8	—5	652	562	1,2	—0,5
112	112	44,9	+10	442	442	6,5	—5	182	812	0,2	1
022	202	11,0	10	352	532	6,8	+5	472	742	0,0	0
202	022	48,5	++10	062	602	9,5	—9	282	822	6,9	7
122	212	16,5	—10	532	352	8,4	—5	742	472	0,0	0
212	122	1,1	+1	162	612	1,8	+1	802	082	0,3	1
222	222	6,6	+4	602	062	4,9	—5	812	182	0,0	1
032	302	—	—	612	162	0,1	1	822	282	4,9	—5
302	032	—	—	262	622	0,9	1	382	832	0,4	0
132	312	2,4	3	452	542	0,4	1	662	662	1,0	0
312	132	4,9	+3	622	262	0,2	0	572	752	1,7	1
232	322	4,0	3	542	452	0,0	0	752	572	1,1	1
322	232	3,5	3	362	632	0,4	—1	832	382	0,1	0
042	402	53,8	+10	632	362	1,3	0	092	902	—	—
142	412	0,3	0,5	072	702	—	—	482	842	7,7	5
402	042	23,2	+10	172	712	6,4	—8	192	912	9,8	7
412	142	0,2	0,5	552	552	6,0	5	292	922	0,4	0,5
332	332	19,9	10	702	072	—	—	842	482	13,9	6
242	422	11,6	9	272	722	0,1	0	902	092	—	—
422	242	25,7	10	462	642	6,8	5	672	762	0,5	0,5
052	502	—	—	712	172	6,8	—5	912	192	8,1	3
342	432	0,0	0,5	642	462	12,5	10	762	672	0,6	—0,5
152	512	2,8	4	722	272	0,1	0	392	932	0,1	0
432	342	0,1	+1	372	732	0,8	0,5	582	852	1,3	1?
502	052	—	—	732	372	0,3	0	922	292	5,4	7
512	152	1,7	2	562	652	1,2	+2				

## Drehkristallaufnahme um [040]. Äquator.

Index alt	Index neu	I ber.	I beob.	Index alt	Index neu	I ber.	I beob.	Index alt	Index neu	I ber.	I beob.
010	400	—	—	052	502	—	—	045	405	—	—
001	001	—	—	014	104	—	—	073	703	1,1	0,5 ?
011	101	25,6	+ 10	043	403	—	—	064	604	0,0	0
020	200	0,7	0	060	600	0,3	0,5 ?	082	802	0,2	0,5 ?
021	201	—	—	024	204			006	006	0,3	0,5 ?
002	002	3,5	4	061	601	—	—	016	106	—	—
030	300	—	—	034	304	—	—	055	505	0,9	0,5
012	102	—	—	053	503	1,4	1	026	206	1,7	2
031	301	13,1	8	062	602	4,8	5	090	900	—	—
022	202	5,5	6	044	404	0,3	0	074	704	—	—
040	400	0,4	0,5	070	700	—	—	083	803	—	—
032	302	—	—	071	701	1,2	0	036	306	—	—
041	401	—	—	005	005	—	—	091	901	2,5	1
003	003	—	—	015	105	1,2	1	065	605	—	—
013	103	4,3	4	063	603	—	—	092	902	—	—
023	203	—	—	025	205	—	—	046	406	8,1	3
042	402	26,9	+ 10	072	702	—	—	084	804	16,2	10
050	500	—	—	054	504	—	—	056	506	—	—
051	501	6,7	5	035	305	1,5	1	093	903	3,2	0
033	303			080	800	6,2	6	0,10,0	10,0,0	0,4	0
004	004	18,2	10	081	801	—	—				

## Drehkristallaufnahme um [040]. 1. Schichtlinie.

110	110	6,7	7	104	014	—	—	180	810	0,0	0
101	011	7,6	7	152	512	2,6	2	181	811	0,4	0,5 ?
111	111	0,0	0	114	114			145	415	0,5	0,5
120	210	5,4	7	143	413	1,9	2	173	713		
121	211	0,1	0	160	610			164	614	0,9	0,5
102	012	—	—	124	214	0,0	0	182	812	0,0	0
130	310	22,7	10	161	611			106	016	0,0	—
112	112			134	314	3,4	4	116	116	2,0	2
131	311	4,2	7	153	513	2,0	1	155	515	1,0	2
122	212	5,5	7	162	612			126	216	0,8	—1
140	410	0,4	0	144	414	0,2	0	190	910	0,2	0
132	312	0,8	1	170	710			174	714	0,0	0
141	411	3,5	4	171	711	0,3	0	183	813	0,6	—1
103	013			105	015			136	316		
113	113	0,0	0	115	115	0,0	0	191	911	0,0	0
123	213	0,0	0	163	613	0,0	0	165	615		
142	412	0,1	0	125	215			192	912	3,3	3
150	510	3,1	4	172	712	4,5	4	146	416		
151	511	4,6	5	154	514						
133	313			135	315	0,9	2				



## Drehkristallaufnahme um [010]. 2. Schichtlinie.

Index alt	Index neu	<i>I</i> ber.	<i>I</i> beob.	Index alt	Index neu	<i>I</i> ber.	<i>I</i> beob.	Index alt	Index neu	<i>I</i> ber.	<i>I</i> beob.
210	120	4,5	5	204	024	0,0	0	280	820	0,1	0
201	021	—	—	252	522	2,4	2	281	821	0,0	0
211	121	0,0	0	214	124			245	425	0,0	0
220	220	12,4	10	243	423	0,0	0	273	723		
221	221	3,9	5	260	620	6,6	5	284	624	3,0	2
202	022	9,7	8	224	224			282	822	2,7	2
230	320	0,7	-1	261	621	0,6	-1	206	026	1,5	1
212	122			234	324	0,0	0	216	126	0,0	0
231	321	0,1	0	253	523	0,0	0	255	525	0,0	0
222	222	2,6	3	262	622	0,3	0,5?	226	226	1,5	-1
240	420	0,8	0,5	244	424	0,8	0,5?	290	920		
232	322	1,6	-1	270	720			274	724		
241	421	0,1	0	271	721	0,0	0	283	823	0,6	0
203	023	—	—	205	025	—	—	236	326		
213	123	0,0	0	215	125	0,0	0	291	921	0,6	0
223	223	1,7	1	263	623	1,2	-1	265	625		
242	422	4,6	4	225	225			292	922	2,6	2
250	520	0,0	0	272	722	0,1	0	246	426		
251	521	0,0	0	254	524						
233	323			235	325	0,0	0				

## Drehkristallaufnahme um [010]. 3. Schichtlinie.

Index alt	Index neu	<i>I</i> ber.	<i>I</i> beob.	Index alt	Index neu	<i>I</i> ber.	<i>I</i> beob.	Index alt	Index neu	<i>I</i> ber.	<i>I</i> beob.
310	130	7,1	10	341	431	3,4	3	360	630	0,2	0
301	031	4,2	4	303	033			324	234	0,4	0
311	131	4,3	4	313	133	1,9	1	361	631	0,0	0
320	230	0,9	-1	323	233	0,0	0	334	334	0,4	0
321	231	0,1	0	342	432	0,0	0	353	533	0,0	0
302	032	—	—	350	530	0,2	0	362	632	0,1	0
330	330	2,8	2	351	531	0,0	0	344	434	2,0	2
312	132			333	333			370	730		
331	331	0,0	0,5?	304	034	—	—	371	731	2,4	1
322	232	1,4	1	352	532	6,9	5	305	035		
340	430	0,0	0	314	134			315	135	0,0	0
332	332	8,0	6	343	433			363	633		

Die Intensitätsrechnung ergibt folgendes: man erhält berechnete Intensitäten, die mit den beobachteten übereinstimmen, wenn man bei dem Index ( $hkl$ ) in dem Strukturfaktor statt  $2\pi x \cdot h$  und  $2\pi y \cdot k$  setzt:  $2\pi x \cdot k$  und  $2\pi y \cdot h$ . Für  $2\pi x$  und  $2\pi y$  sind die Werte der Tabelle I bzw. III genommen. Das heißt mit anderen Worten: man baut eine Struktur auf, bei der  $x$  in die  $Y$ -Richtung und  $y$  in die  $X$ -Richtung auf-

getragen wird. Dreht man aber diese Struktur um die  $Z$ -Richtung um  $90^\circ$  und verschiebt den Koordinatenursprung um  $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$ , so erhält man die identische Struktur zu der, die man bekommt, wenn man die  $X$ - und  $Y$ -Achse vertauscht und auf der neuen  $X$ -Richtung  $x$  und auf der neuen  $Y$ -Richtung  $y$  aufträgt. Daraus ergibt sich in der gleichen Weise, wie bei Olivenit, daß die  $X$ - und  $Y$ -Achse auch bei Libethenit zu vertauschen sind, um Struktur analogie mit Andalusit herzustellen. Von hier an wird in dieser Arbeit nur mehr die neue Aufstellung benutzt.

In der nächsten Tabelle III sind zum Vergleich die Parameter von Adamin (Kokkoros (2)), Olivenit (4), Andalusit (7, 8) mit den hier an Libethenit bestimmten Werten zusammengestellt. Das Ergebnis ist die Analogie der Strukturen. Selbstverständlich sind auch in dieser Tabelle die Werte von Kokkoros (2) auf die Zelle von Taylor bezogen.

Tabelle III.

Libethenit				Olivenit				Punktlage
	$2\pi x$	$2\pi y$	$2\pi z$		$2\pi x$	$2\pi y$	$2\pi z$	
$OH$	$42^\circ$	$-50^\circ$	$0^\circ$	$OH$	$35^\circ$	$-43^\circ$	$0^\circ$	$4g$
$O_B$	$28^\circ$	$-57^\circ$	$180^\circ$	$O_B$	$38^\circ$	$-53^\circ$	$180^\circ$	$4g$
$O_C$	$45^\circ$	$137^\circ$	$0^\circ$	$O_C$	$41^\circ$	$135^\circ$	$0^\circ$	$4g$
$O_D$	$85^\circ$	$50^\circ$	$90^\circ$	$O_D$	$85^\circ$	$50^\circ$	$90^\circ$	$8h$
$P$	$88^\circ$	$91^\circ$	$0^\circ$	$As$	$88^\circ$	$95^\circ$	$0^\circ$	$4g$
$Cu_I$	$0^\circ$	$0^\circ$	$90^\circ$	$Cu_I$	$0^\circ$	$0^\circ$	$90^\circ$	$4e$
$Cu_{II}$	$-44^\circ$	$132^\circ$	$0^\circ$	$Cu_{II}$	$-44^\circ$	$130^\circ$	$0^\circ$	$4g$

Adamin				Andalusit				Punktlage
	$2\pi x$	$2\pi y$	$2\pi z$		$2\pi x$	$2\pi y$	$2\pi z$	
$OH$	$35^\circ$	$-50^\circ$	$0^\circ$	$O_A$	$28^\circ$	$-50^\circ$	$0^\circ$	$4g$
$O_B$	$35^\circ$	$-50^\circ$	$180^\circ$	$O_B$	$15^\circ$	$-60^\circ$	$180^\circ$	$4g$
$O_A$	$38^\circ$	$138^\circ$	$0^\circ$	$O_C$	$40^\circ$	$145^\circ$	$0^\circ$	$4g$
$O_C$	$85^\circ$	$50^\circ$	$90^\circ$	$O$	$90^\circ$	$50^\circ$	$90^\circ$	$8h$
$As$	$88^\circ$	$92^\circ$	$0^\circ$	$Si$	$100^\circ$	$90^\circ$	$0^\circ$	$4g$
$Zn_3$	$0^\circ$	$0^\circ$	$90^\circ$	$Al_I$	$0^\circ$	$0^\circ$	$90^\circ$	$4e$
$Zn_1$	$-47^\circ$	$130^\circ$	$0^\circ$	$Al_{II}$	$-45^\circ$	$130^\circ$	$0^\circ$	$4g$

Es liegt im Libethenit  $P$  in einem deformierten Tetraeder, ein  $Cu$  in einem deformierten Oktaeder und das andere  $Cu$  in der, schon von Andalusit, Adamin und Olivenit her bekannten pseudotrigonalen Bipyramide von  $O$  bzw. von  $OH$ . Da das  $P$  dieselbe Wertigkeit im Libethenit hat, wie das  $As$  im Olivenit (oder Adamin), muß auch hier die  $OH$ -Gruppe in die Lage des  $O_A$  (Bezeichnung nach Taylor) wegen der Paulingschen Regel eintreten. Die Werte, die sich nach der Paulingschen Regel für die



einzelnen Sauerstofflagen ergeben, sind natürlich ganz gleich wie im Olivenit oder Adamin.

Die nächste Tabelle IV gibt die Abstände der einzelnen Nachbaratome voneinander. Auch diese Tabelle ist wegen der leichteren Vergleichsmöglichkeit gleich gehalten, wie die für Adamin (2) und Olivenit (4).

Tabelle IV.

Atomart	Nächste Nachbarn			Abstand
$P^{+5}$	$1O_B$ ; $1O_C$ ; $2O_D$			1,67; 1,44; 1,73
$Cu_I^{+2}$	$2O_B$ ; $2OH$ ; $2O_D$			2,05; 2,10; 2,28
$Cu_{II}^{+2}$	$2O_D$ ; $1OH$ $1O_C$ ; $1O_C$			1,91; 1,84; 2,08; 2,05
$OH^{-1}$	$1Cu_{II}$ ; $2Cu_I$ ; $1O_C$			1,84; 2,10; 2,82
	$2O_D$ ; $1OH$ ; $1P$			2,87; 2,98; 3,29
	$1O_B$ ; $2O_D$ ; $2O_D$			2,97; 3,32; 2,64
$O_B^{-2}$	$1P$ ; $2Cu_I$ ; $1O_C$			1,67; 2,05; 2,53
	$2O_D$ ; $1O_B$ ; $1OH$			3,12; 2,86; 2,97
	$2O_D$ ; $2O_D$			2,71; 3,03
$O_C^{-2}$	$1P$ ; $1Cu_{II}$ ; $1Cu_{II}$			1,44; 2,08; 2,05
	$1O_B$ ; $1O_C$ ; $1OH$			2,53; 2,86; 2,82
	$2O_D$ ; $2O_D$			2,61; 2,82
$O_D^{-2}$	$1P$ ; $1Cu_I$ ; $1Cu_{II}$			1,73; 2,28; 1,91
	$1O_B$ ; $1O_C$ ; $1OH$			2,71; 2,61; 2,64
	$1O_C$ ; $2O_D$ ; $1O_B$			2,84; 2,95; 3,11
	$1OH$ ; $1O_B$ ; $1OH$			2,86; 3,02; 3,31

Die Abstände in den  $PO_4$ -Tetraedern sind innerhalb der Größen, wie sie bei anderen Strukturen gefunden wurden, wenn auch der Abstand mit 1,44 Å an die untere Grenze der gefundenen Werte geht. Auch an Olivenit (4) und Adamin (2) sind in den  $AsO_4$ -Tetraedern deutlich kleinere Werte gefunden worden als sonst. Zum Vergleich folgende  $P-O$ -Abstände aus  $PO_4$ -Tetraedern: in  $BPO_4$  1,54 Å (Schulze (9)); in  $YPO_4$  1,71 Å (Strada (10)) bzw. 1,64 Å (Vegard (11)); in  $ZrP_2O_7$  1,52 Å, 1,56 Å (Levi (12)); in  $KH_2PO_4$  1,42 Å (Hendricks (13)), bzw. 1,56 Å (West (14));  $H_3[P(W_3O_{10})_4] \cdot 5H_2O$  1,715 (Keggin (15)).

Die Abstände  $Cu-O$  bewegen sich im Durchschnitt in den Werten wie bei Olivenit (4); nur die Entfernung zur  $OH$ -Gruppe ist mit 1,84 Å etwas kleiner. Somit ist die Übereinstimmung dieser Werte an Olivenit und Libethenit untereinander und mit den entsprechenden Werten an Tenorit mit 1,95 Å (Tunnel (16)) — allerdings in Viererkoordination in Form eines ebenen Rechteckes — und an  $CuFeO_2$  mit 1,98 Å (Soller (17)) recht gut.

Die »Kanten« der Baumotive sind im folgenden zur Übersicht zusammengestellt:

$PO_4$ -Tetraeder: 2,53, 2,71, 2,61 Å.

Oktaeder um Cu: 3,31, 3,03, 2,86, 3,12, 2,98, 2,86, 2,97 Å.

Pseudotrigonale Pyramide um Cu: 2,64, 2,82, 2,81, 2,86, 2,95, 3,59 Å.

Wegen der Umstellung der  $X$ - und  $Y$ -Richtung sind natürlich auch das kristallographische Achsenverhältnis und die Längen des Elementarkörpers zu ändern. Das kristallographische Achsenverhältnis nach der bis jetzt üblichen Aufstellung ist nach V. Goldschmidt (18)  $a:b:c = 0,9601:1:0,7019$  oder nach G. Melzer (19)  $a:b:c = 0,960:1:0,703$ . H. Strunz (1) fand für diese alte Aufstellung  $a = 8,08$  Å,  $b = 8,43$  Å,  $c = 5,90$  Å. Daraus errechnete er  $a:b:c = 0,958:1:0,700$ . Bei der Umstellung der  $X$ - und  $Y$ -Richtung werden die absoluten Achsenlängen:

$$a = 8,43 \text{ Å}; b = 8,08 \text{ Å}; c = 5,90 \text{ Å}.$$

Daraus ergibt sich ein Achsenverhältnis:

$$a:b:c = 1,04:1:0,730.$$

Die Umrechnung des Achsenverhältnisses von V. Goldschmidt (18) hat folgendes Ergebnis:  $a:b:c = 1,041:1:0,7311$ . Das Melzersche (19) Achsenverhältnis lautet umgerechnet  $a:b:c = 1,04:1:0,732$ .

In Tabelle V ist die Änderung der Indizes an den bis jetzt bekannten Flächen des Libethenites (18) durch die neue Aufstellung angegeben.

Tabelle V.

Buchstabe	alter Index	neuer Index	Buchstabe	alter Index	neuer Index
$b \rightarrow c$	001	001	$h$	540	450
$b \rightarrow a$	010	100	$\beta$	650	580
$c, a \rightarrow b$	100	010	$m$	110	110
$l$	410	140	$e$	011	101
$\delta$	310	130	$d$	101	011
$t$	210	120	$s$	111	111
$\alpha$	320	230	$v$	121	211

In Tabelle VI sind die physikalischen Eigenschaften von Adamin, Olivenit und Libethenit noch einmal unter Berücksichtigung der Vertauschung der Achsen zusammengestellt.

Durch die Achsenvertauschung wird das Achsenverhältnis zwar beeinflusst, dafür ist aber der engere Zusammenhang zwischen Olivenit und Libethenit ersichtlich. Die Spaltung wird nicht beeinflusst, weil (100) und (010) einfach für einander eintreten. Die optische Orientierung ist aber durch die neue Aufstellung mit der von Olivenit und Adamin gleich geworden. Den übrigen Vergleich mit Adamin und Andalusit hat schon Kokkoros (2) gemacht.



Tabelle VI.

Adamin $Zn_2(OH)[AsO_4]$	Olivenit $Cu_2(OH)[AsO_4]$	Libethenit $Cu_2(OH)[PO_4]$	
0,9770 : 1 : 0,7124	1,05 : 1 : 0,742	1,04 : 1 : 0,730	Achsenverh.
$a = 8,31 \text{ \AA}$	$a = 8,62 \text{ \AA}$	$a = 8,43 \text{ \AA}$	
$b = 8,51 \text{ \AA}$	$b = 8,20 \text{ \AA}$	$b = 8,08 \text{ \AA}$	Größe der Zelle
$c = 6,06 \text{ \AA}$	$c = 5,94 \text{ \AA}$	$c = 5,90 \text{ \AA}$	
$3\frac{1}{2}$	3	4	Härte
(101) sehr gut	(101) unvoll- (110) kommen	(100) unvoll- (010) kommen	Spaltbarkeit
(001)	(001)	(001)	Opt. Achsenebene
$n_\gamma = b$	$n_\gamma = b$	$n_\gamma = b$	
+ (auch —)	+ (auch —)	—	Opt. Charakter
1,708	1,772	1,704	$n_\alpha (a)$
1,734	1,810	1,743	$n_\beta (c)$
1,758	1,863	1,784	$n_\gamma (b)$

Beim Vergleich der Strukturen von Andalusit, Adamin, Olivenit und Libethenit fällt auf, daß die Mineralien mit Kupfer ein von Adamin und Andalusit abweichendes Achsenverhältnis haben, so daß der  $a$ -Abschnitt gegenüber  $b$  größer wird, während es in den Mineralien ohne Kupfer umgekehrt ist: also  $b$  größer als  $a$ . Die seinerzeit aufgestellte Behauptung (4), daß in Olivenit das Kupfer die Ursache für diese Achsenveränderung wird hier an Libethenit bestätigt. Der Bau des Kupferions scheint die Ursache zu sein.

### Zusammenfassung.

Die Strukturbestimmung an Libethenit ergab dessen strukturelle Übereinstimmung mit den Mineralien Andalusit, Adamin und Olivenit. Um das zu erreichen, muß man, wie bei Olivenit, die bislang übliche Aufstellung verlassen und durch eine ersetzen, bei der die  $X$ - und  $Y$ -Richtung gegen früher vertauscht ist. Dadurch werden die Identitätsabstände  $a = 8,43 \text{ \AA}$ ,  $b = 8,08 \text{ \AA}$ ,  $c = 5,90 \text{ \AA}$  und das Achsenverhältnis  $a : b : c = 1,04 : 1 : 0,730$ . Raumgruppe ist  $D_{2h}^{12}$ ; Inhalt der Elementarzelle ist 4 Formeleinheiten  $Cu_2(OH)[PO_4]$  (vgl. 1). An Bauelementen erscheinen: deformierte  $[PO_4]$ -Tetraeder, deformierte Oktaeder von  $[CuO_4(OH)_2]$  und »pseudotrigonale Bipyramiden« von  $[Cu(OH)O_4]$  ganz in Analogie zu Andalusit, Adamin und Olivenit. Die optische Orientierung wird durch die neue Aufstellung mit der von Adamin und Olivenit gleich.

Für die Anfertigung eines Teiles der Röntgenaufnahmen sowie für die Durchsicht der Arbeit möchte ich Herrn Prof. F. Machatschki,

Tübingen, meinen Dank aussprechen. Ebenso danke ich Herrn Prof. F. Halla, Wien, für die Möglichkeit, in seinem Institut den anderen Teil der Aufnahmen herstellen zu können.

#### Literatur.

1. H. Strunz, Z. Kristallogr. **94** (1936) 60.
2. P. Kokkoros, Z. Kristallogr. **96** (1937) 417.
3. H. Heritsch, Z. Kristallogr. **98** (1937) 351.
4. H. Heritsch, Z. Kristallogr. **99** (1938) 466.
5. H. Heritsch, Die Naturwissenschaften **26** (1938) Heft 32, S. 529.
6. F. Halla, H. Mark, Röntgenogr. Untersuch. an Kristallen (1937), S. 265.
7. W. H. Taylor, Z. Kristallogr. **71** (1929) 205.
8. J. S. Hey, W. H. Taylor, Z. Kristallogr. **80** (1931) 428.
9. G. E. R. Schulze, Zit. in Strukturber. III, S. 426 bzw. S. 93.
10. M. Strada, G. Schwendimann, Zit. Strukturber. III, S. 429 bzw. S. 94.
11. L. Vegard, Zit. in Strukturber. I, S. 396 bzw. S. 347.
12. G. R. Levi, G. Peyronel, Zit. in Strukturber. III, S. 503 bzw. S. 140.
13. S. B. Hendricks, Zit. in Strukturber. I, S. 394 bzw. S. 362.
14. J. West, Z. Kristallogr. **74** (1930) 306.
15. J. F. Keggin, Zit. in Strukturber. III, S. 463 bzw. S. 115.
16. G. Tunnel, E. Posnjak, C. S. Ksanda, Z. Kristallogr. **90** (1935) 120.
17. W. Soller, A. J. Thompson, Zit. in Strukturber. III, S. 392 bzw. S. 75.
18. V. Goldschmidt, Atlas der Kristallformen V (1918).
19. G. Melzer, Z. Kristallogr. **89** (1904) 288.

Graz, 7. Juni 1939.

Eingegangen am 23. Juni 1939.

---



# The Crystal Structure of Tellurite ( $TeO_2$ ).

By T. Ito and H. Sawada, Tokyo.

One of the present writers determined in 1933<sup>1)</sup> the unit cell and space group of tellurite, the rhombic member of dimorphous tellurium dioxide, and suggested the possibility of determining its structure from the fact that it resembles, crystallographically, brookite, the rhombic member of trimorphous titanium dioxide, while tetragonal tellurium dioxide and titanium dioxide (rutile) have the same crystal structure<sup>2)</sup>. Later, H. Inuzuka, working in this laboratory, undertook an X-ray investigation of this mineral on the lines suggested<sup>3)</sup>. The purpose of this paper is to describe the results of our further attempt to determine its structure.

## 1. Material.

The crystals used in the present investigation came from the Rendaizi Mine, Izu Peninsula (Shizuoka Prefecture)<sup>4)</sup>. They are pale yellow, transparent crystals, tabular to (010), of dimensions up to  $10 \times 7 \times 1$  mm., with very perfect cleavage parallel to (010), the other faces often developed being (001), (111), (430), (131), (094), (101), (034), (10, 24, 6), etc. From these crystals, specimens of appropriate size and thickness for the wave-lengths of the X-rays used were selected, avoiding distorted crystals due to cleaving.

## 2. Unit cell and space group.

The unit cell was found to be

$$a = 5.50 \text{ \AA}, \quad b = 11.75 \text{ \AA}, \quad c = 5.59 \text{ \AA},$$

giving the axial ratio<sup>5)</sup>

$$a : b : c = 0.467 : 1 : 0.476.$$

There are eight molecules of  $TeO_2$  in the unit cell<sup>6)</sup>.

The results of experiments, in which oscillation photographs ( $MoK\alpha$ ) were taken, indicated  $V_h^{15} (Pcab)$  as the only possible space group of tellurite, reflexion ( $0kl$ ), ( $h\bar{k}0$ ), and ( $h0l$ ) being absent when  $l$ ,  $k$ , and  $h$  respectively are odd<sup>7)</sup>. This result was confirmed by Weissenberg photographs taken later, rotating the crystals about the  $c$ -axis ( $CoK\alpha$ ),

1) T. Ito, J. Geol. Soc. Tokyo **40** (1933) 613.

2) V. M. Goldschmidt, Geochem. Verteilungsgesetze VI (1926) 13.

3) H. Inuzuka, J. Geol. Soc. Tokyo **41** (1934) 131.

4) H. Shibata, *ibid.* **40** (1933) 234.

5) Morphologically  $0.4596 : 1 : 0.4649$  (Krenner).

6) Specific gravity 5.90 after Groth.

7) T. Ito, *loc. cit.*

whereby first and second layer as well as zero-layer resolutions were used after Buerger's technique<sup>1</sup>).

Fig. 1 shows certain essential symmetry elements of the space group in the present setting [projection on (001) of tellurite]. There are glide planes parallel to (100), (010), and (001), with glides  $c/2$ ,  $a/2$ , and  $b/2$  respectively. There are three different sets of digonal screw-axes and two sets of four symmetry centres. An atom in the general position

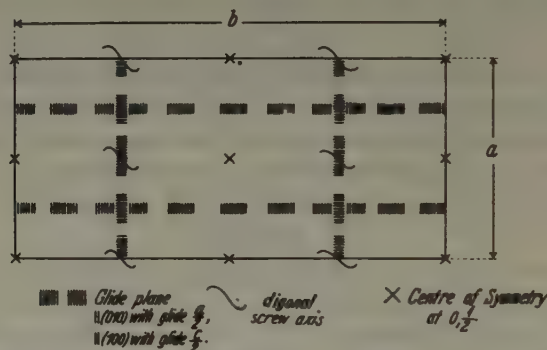


Fig. 1. Symmetry elements of the space group  $V_h^{15} = Pcab$ , projected on (001) of tellurite.

has eight equivalent positions, the number diminishing to four if the atom be on the centre of symmetry. We have to determine altogether nine parameters (three for one *Te* atom, and six for two oxygen atoms), should no atom sit on the centre of symmetry.

The intensity of reflexion ( $hkl$ ) is proportional to the square of

$$F = \sum 2f \{ \cos 2\pi (hm + kn + lp) + \cos 2\pi (hm + kn - lp) (-1)^{k+l} + \cos 2\pi (hm - kn + lp) (-1)^{l+k} + \cos 2\pi (-hm + kn + lp) (-1)^{l+k} \},$$

where  $f$  is the atomic scattering factor appropriate to each atom<sup>2</sup>).

### 3. Approximate determination of the position of the *Te* atom.

In determining the parameters of the *Te* atom, the intensity of reflexion of the pinacoidal planes were measured by means of an ionization spectrometer, using *MoK $\alpha$*  radiation and rocksalt as standard<sup>3</sup>). Only in such cases as when a choice between several possibilities had to be made, did we take into account the intensity of other reflexions in the Weissen-

1) M. J. Buerger, *Z. Kristallogr.* **88** (1934) 356.

2) Internationale Tabellen II, 574–572.

3) W. L. Bragg and J. West, *Z. Kristallogr.* **69** (1928) 118.



berg photographs. Since the scattering power of the  $Te$  atom far exceeds at of the oxygen atom, it is possible to determine approximately the parameters of  $Te$  without knowledge of the precise positions of oxygen atoms. The experimental results are given in Table II.

The  $(0k0)$  reflexions.

A platy crystal, parallel to the  $(010)$  face,  $4 \times 6 \times 1$  mm., was selected for the measurement. The  $(010)$  face was slightly ground before examination. The intensity of reflexions  $(0k0)$  narrowed down the possible range of the  $y$ -parameter of  $Te$  between 0.12 and 0.13 as indicated in the variation diagrams (Figs. 2, 3), bearing fully in mind the uncertainties due to indetermination of the positions of oxygen

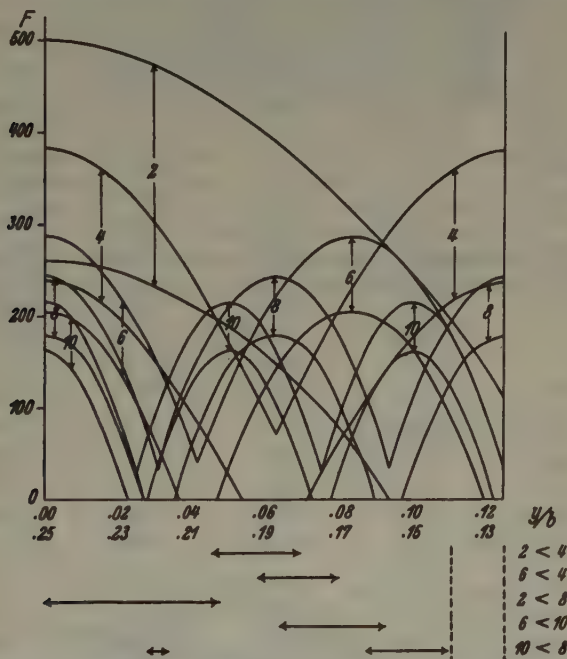


Fig. 2. Variation of intensity of the lower orders of reflexions  $(0k0)$  with the parameter of  $Te$  ( $MoK\alpha$ ). The uncertainties of intensity due to the indetermination of the positions of oxygen atoms are taken into account.

atoms<sup>1</sup>). The smallest value of the range was adopted, as it better explains (as calculation showed) such reflexions as  $(072)$ ,  $(092)$ ,  $(0, 11, 2)$ .

The  $(h00)$ -reflexions.

A thin plate, parallel to  $(010)$ ,  $3 \times 4$  mm. wide and 0.15 mm. thick, was X-rayed, measuring the reflexions through the crystal, with the result that the  $X$ -parameter of  $Te$  should be either 0.03 or 0.22 (Fig. 4). The consideration, however, that the

1) See M. J. Buerger and S. B. Hendricks, Z. Kristallogr. 98 (1937) 9-13.

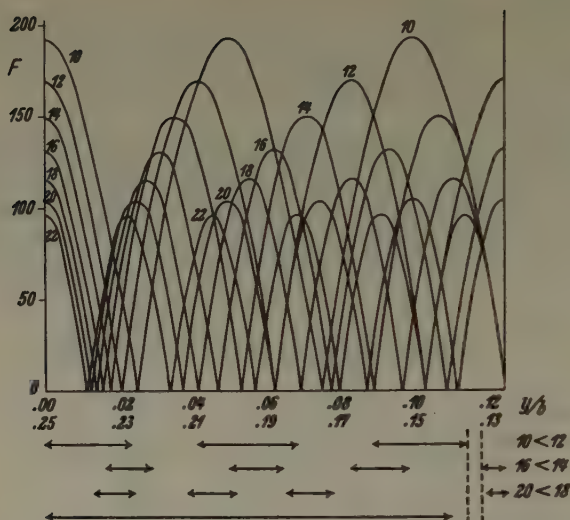


Fig. 3. Variation of intensity of the higher orders of reflexions  $(0k0)$  with the parameter of  $Te$  ( $MoK\alpha$ ). Scattering due to oxygen atoms are neglected.

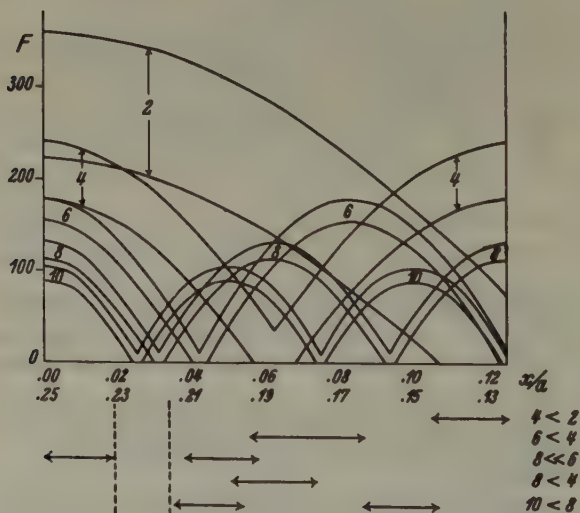


Fig. 4. Variation of intensity of the  $(h00)$  reflexions ( $MoK\alpha$ ). The uncertainties of intensity due to the indetermination of the positions of oxygen atoms are taken into account.



Table I. Coordinates of atoms in decimal fractions of the axial lengths. Origin is placed at a centre of symmetry.

Kind of Atom	Number in the cell	$x/a$	$y/b$	$z/c$
$Te$	8	0.0275	0.1183	-0.1156
$O_I$	8	0.240	-0.022	0.235
$O_{II}$	8	0.164	0.174	0.535

Table II. Intensity of spectra.

(1) Measurements with ionization spectrometer. ( $MoK\alpha$  radiation 0.707 Å.)

Indices	$\sin \theta$	$\varrho' \cdot 10^4$	$F_{obs.}$	$F_{calc.}$
020	0.061	0.324	80.6	+ 61.0
040	0.125	1.780	265.0	- 279.0
060	0.180	0.018	33.0	- 30.0
080	0.257	0.405	185.0	+ 197.0
0,10,0	0.302	0.061	82.5	+ 81.7
0,12,0	0.361	0.102	119.0	- 130.0
0,14,0	0.419	0.059	99.0	- 100.0
0,16,0	0.478	0.041	91.0	+ 97.9
0,18,0	0.544	0.026	80.0	+ 90.0
0,20,0	0.609	0.012	59.2	- 84.5
0,22,0	0.653	0.009	54.9	- 81.0
200	0.128	0.440	202.0	+ 237.0
400	0.258	0.136	173.0	+ 155.0
600	0.387	0.031	107.0	+ 109.0
800	0.518	0.004	61.0	+ 29.0
10,0,0	0.645	0.0006	30.5	- 28.0
002	0.127	0.0085	28.5	+ 28.0
004	0.254	0.235	222.0	- 177.0
006	0.381	0.005	45.0	- 66.6
008	0.509	0.022	115.0	+ 116.0
0,0,10	0.635	0.0012	36.0	+ 50.8
202	0.192	0.0008	13.5	+ 19.5
404	0.384	0.098	190.0	- 121.0
606	0.575	0.0004	16.8	- 25.0
203	0.233	0.026	72.8	- 77.5
406	0.467	0.004	45.2	- 36.0
609	0.699	—	v. s.	- 18.0
204	0.284	0.130	186.0	- 191.3
408	0.569	0.010	84.3	+ 66.3
205	0.341	0.006	45.0	38.0
207	0.464	0.003	39.2	+ 38.4

Table II (continued).

(2) Intensity was estimated in the Weissenberg photographs.  
( $CoK\alpha$  radiation 1.788 Å.)

Indices	$\sin \theta$	Intensity	$F_{\text{calc.}}$
120	0.222	3	- 409
040	0.302	10	- 279
140	0.344	0	+ 23
220	0.358	0	+ 40
042	0.440	0	- 14
240	0.445	6	- 231
160	0.483	3	+ 55
320	0.509	5	- 427
260	0.558	2	- 72
340	0.575	0	- 30
072	0.619	7	- 173
180	0.629	0	- 6
360	0.664	3	+ 88
082	0.688	0	+ 8
280	0.689	7	+ 176
440	0.718	5	- 440
092	0.753	3	+ 72
1,10,0	0.777	0	- 29
460	0.792	0	- 39
0,10,2	0.825	0	+ 5
520	0.826	5	- 130
2,10,0	0.827	4	+ 83
084	0.880	6	- 469
480	0.888	5	+ 422
0,11,2	0.892	6	+ 157
3,10,0	0.901	4	- 90

Table II (continued).

(3) Intensity was estimated in the oscillation photographs.  
( $MoK\alpha$  radiation 0.71 Å.)

Indices	$\sin \theta$	Intensity	$F_{\text{calc.}}$
121	0.109	9	+ 208
131	0.128	5	- 119
200	0.128	10	+ 237
042	0.131	9	+ 183
201	0.160	5	- 106
212	0.190	9	+ 178
113	0.204	3	- 67
321	0.212	5	+ 159
331	0.221	5	- 107





#### 4. Final parameters.

In order to determine the positions of oxygen atoms, the method of one-dimensional Fourier synthesis was used. The approximate position of the *Te* atom as obtained above determines the signs of the *F*-values. For the *y*-synthesis, the following function was evaluated: —

$$6\rho(y) = 544 + 2\{80.6 \cos 2\pi(2y) - 265 \cos 2\pi(4y) - 33 \cos 2\pi(6y) + 185 \cos 2\pi(8y) + 82.5 \cos 2\pi(10y) - 119 \cos 2\pi(12y) - 99 \cos 2\pi(14y) + 91 \cos 2\pi(16y) + 80.0 \cos 2\pi(18y) - 59.2 \cos 2\pi(20y) - 54.9 \cos 2\pi(22y)\}.$$

A graphical representation is given in Fig. 6, from which the *y*-parameters of all the atoms in the unit cell may be read. The *x*- and *z*-syntheses were also carried out. The following parameters of atoms<sup>1)</sup> were obtained: —

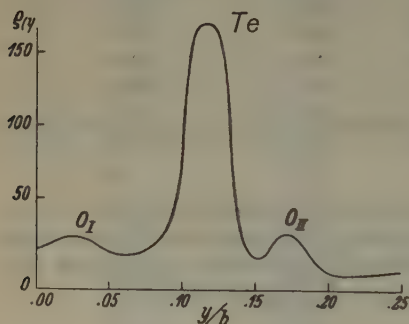


Fig. 6. A Fourier representation of the electron density of tellurite projected on [010].

	<i>Te</i>	<i>O<sub>I</sub></i>	<i>O<sub>II</sub></i>
<i>x</i>	0.027	± 0.24	± 0.16
<i>y</i>	0.118	± 0.025	± 0.175
<i>z</i>	0.115	± 0.03	± 0.24

Out of many possible combinations of these values, we have to choose for the structure one set of parameters. The final decision on the parameters was reached, as usual, by comparing the observed and calculated intensities of various other reflexions. The values given in Table I give the best agreement between the theoretical and experimental *F*-values (Table II).

#### 5. Description of the structure.

The structure of tellurite as determined is shown in Fig. 7. It is a projection on (001). Resembling closely brookite<sup>2)</sup>, if the *a*- and *b*-axes are exchanged, tellurite is found to be composed of octahedral groups of oxygen atoms around tellurium. The octahedron is linked to the neighbouring octahedra by sharing edges, to form a zigzag string stretched in the direction of the *c*-axis. Such chains are joined, in their turn,

1) 1/2 may be added to, or subtracted from, the parameters of the oxygen atoms thus determined.

2) L. Pauling and J. H. Sturdivant, *Z. Kristallogr.* 68 (1928) 239.

by sharing another edge to form the three-dimensional crystal. The relative positions of shared edges and corners with regard to the unshared ones are the same in both minerals, the only apparent difference being that, whereas in brookite, the octahedral groups are quite regular, in tellurite, they are greatly deformed, as will be clearly seen from the

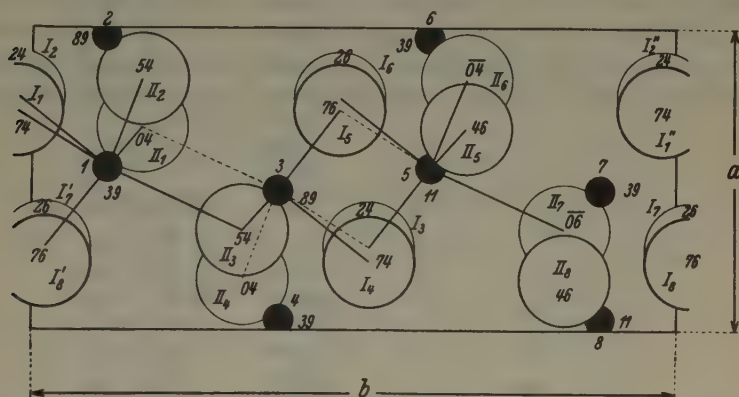


Fig. 7. The structure of tellurite projected on (001). Large open circles represent oxygen atoms, small black circles represent tellurium atoms. Numbers give in decimal fractions of the  $c$ -axis the height of atoms in the unit cell. Bonds are shown by connecting the respective atoms. Bonds with atoms above or below and not shown in the projection are indicated with broken lines.

interoxygen distances given in Table III. In Table IV are given the valency angles of the  $Te$  and Oxygen atoms. It is notable that, notwithstanding the deformation of octahedra of oxygen, the majority of the valency angles of the oxygen atoms in tellurite are similar to those found in other compounds.

Further, the  $\gamma$ -Fourier synthesis seems to support the suggestion<sup>1)</sup> that there exists in tellurium dioxide a covalent linking of tellurium atoms (see Fig. 6 and Fig. 8A). This becomes more evident when we compare the Fourier curve obtained using the experimental  $F$ -values with one obtained using the theoretical  $F$ -values (Fig. 8C). In Fig. 8B are shown similar Fourier representations of electron density, from which the effects due to oxygen atoms were subtracted. We find in the theoretical curves no trace of electron sharing of  $Te$  atoms, whereas we do so in the experimental curves. This is obvious if we consider that, in our calculation, we used the  $f$ -values of the single  $Te$  atom and the single oxygen atom, whereas, actually the  $Te$  atoms may be joined to

1) E. G. Cox, Ann. Rep. Chem. Soc. **34** (1937) 160.

Table III. Interatomic distances in tellurite.

Kind of atom	Neighbour	Distance in Å	Reference in Fig. 7
<i>Te</i>	<i>Te</i>	3.40	$Te_1 - Te_{7'}$
		4.18	$Te_1 - Te_3$
		3.70	$Te_1 - Te_2$
		4.46	$Te_1 - Te_{2'}$
	<i>O</i>	2.07	$Te_1 - O_{12}$
		2.68	$Te_1 - O_{11}$
		2.42	$Te_1 - O_{17'}$
		2.05	$Te_1 - O_{II2}$
		2.20	$Te_1 - O_{II1}$
		2.79	$Te_1 - O_{II3}$
<i>O</i>	<i>O</i>	2.81	$O_{11} - O_{12}$
		3.76	$O_{11} - O_{17'}$
		2.50	$O_{11} - O_{II2}$
		4.90	$O_{11} - O_{II3}$
		2.50	$O_{II1} - O_{12}$
		3.00	$O_{II1} - O_{17'}$
		2.90	$O_{II1} - O_{II2}$
		3.95	$O_{II1} - O_{II3}$
		2.80	$O_{12} - O_{17'}$
		4.40	$O_{17'} - O_{II3}$
		3.43	$O_{II2} - O_{II3}$
		2.78	$O_{II2} - O_{12}$

Table IV. Valency angles in tellurite.

Kind of atom	Neighbours	Angle	Reference in Fig. 7
<i>O</i>	<i>Te, Te</i>	114° 30'	$Te_1 - O_{II1} - Te_2$
		120° 40'	$Te_2 - O_{II1} - Te_3$
		123° 30'	$Te_1 - O_{II1} - Te_2$
		92° 40'	$Te_1 - O_{11} - Te_2$
		106° 50'	$Te_2 - O_{11} - Te_{7'}$
		134° 50'	$Te_1 - O_{11} - Te_{7'}$
<i>Te</i>	<i>O, O</i>	64° 30'	$O_{11} - Te_1 - O_{II2}$
		66° 40'	$O_{11} - Te_1 - O_{II3}$
		72° 40'	$O_{12} - Te_1 - O_{II1}$
		81° 0'	$O_{12} - Te_1 - O_{17'}$
		83° 40'	$O_{17'} - Te_1 - O_{II2}$
		86° 45'	$O_{II2} - Te_1 - O_{II3}$
		86° 55'	$O_{12} - Te_1 - O_{II2}$
		88° 30'	$O_{II2} - Te_1 - O_{II1}$
		98° 30'	$O_{II1} - Te_1 - O_{II2}$
		102° 45'	$O_{11} - Te_1 - O_{17'}$
		107° 20'	$O_{17'} - Te_1 - O_{II2}$
		118° 5'	$O_{11} - Te_1 - O_{II2}$



form a pair in a crystal. On trying a similar Fourier synthesis of brookite along the corresponding axis (the  $a$ -axis), we found that no such discrepancy between the theoretical and experimental<sup>1)</sup> curves exists. These results, although not conclusive unless the two-dimensional synthesis on (001) is carried out<sup>2)</sup>, may be regarded as evidences for the existence of covalently linked  $\text{Te}$  atoms in tellurite. In brookite, the parallel strings of octahedra of oxygen atoms (around  $\text{Ti}$ ) are linked together, merely holding in common one edge of the octahedra of the adjoining strings. In tellurite (see Fig. 9), this is reinforced by  $\text{Te-Te}$  bonds, resulting in

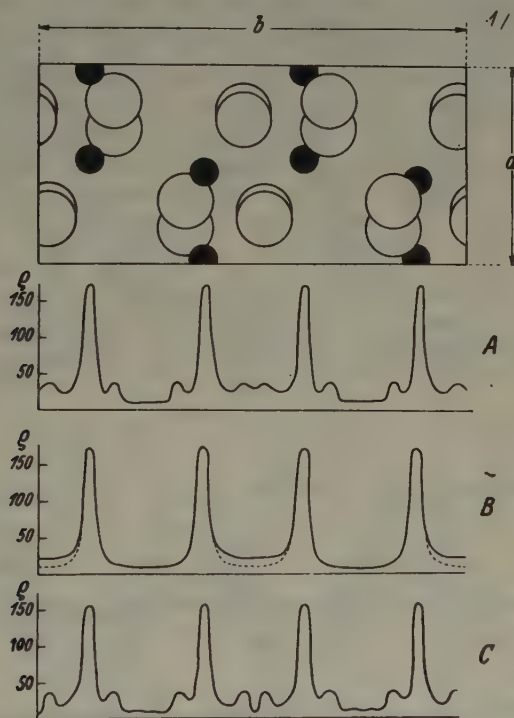


Fig. 8. Fourier representations of the electron density of tellurite, projected on [010]. A) Density obtained using the experimental  $F$ -values. C) Density obtained using the theoretical  $F$ -values. B) The experimental and theoretical curves from which the effects due to oxygen atoms are subtracted. Solid line, experimental. Broken line, theoretical.

1) From our new measurements with the ionization spectrometer.

2) This was not possible, since we were unable to measure the reflexions ( $h k 0$ ) with the ionization spectrometer owing to the crystal-habits of the specimens at our disposal.

double chains stretched in the direction of the  $c$ -axis or, since these double chains are more closely related each other in the direction of the  $a$ -axis (by sharing edges) than in the direction of the  $b$ -axis (by sharing

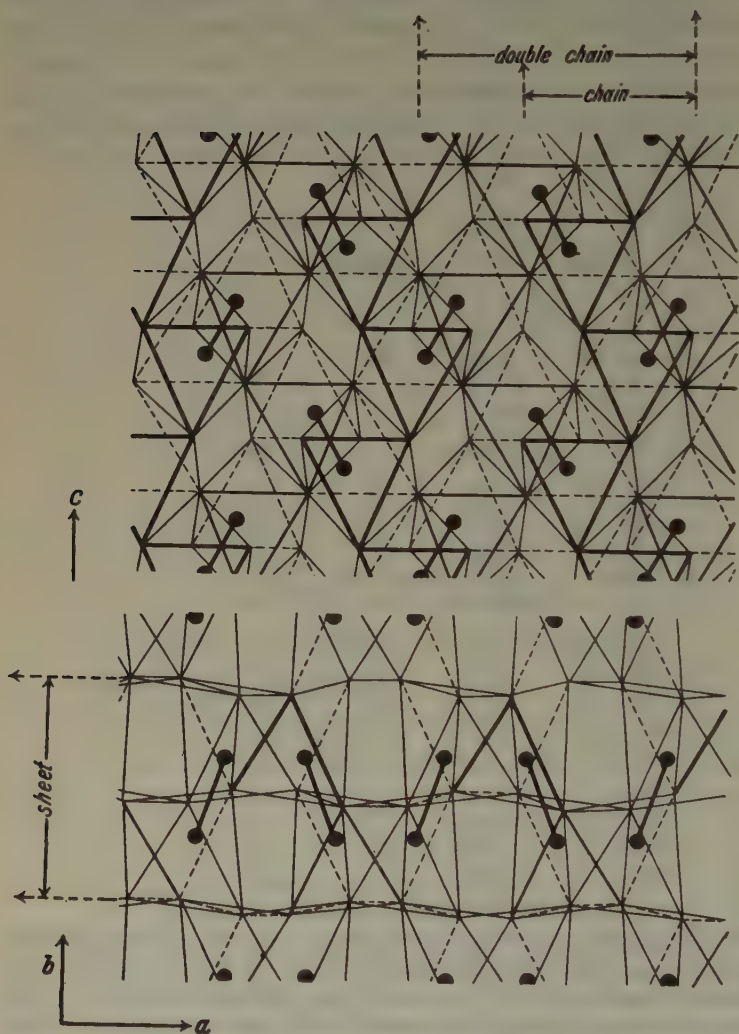


Fig. 9. Diagrammatic representation of the strings of octahedra of oxygen atoms around  $Te$  as found in tellurite, projected on (010) and (001), to show the way in which two strings are joined to form a double string by  $Te-Te$  bonds, and such double strings again are bound to form a sheet parallel to (010) by stronger bonds in the direction of the  $a$ -axis (sharing edges) than in the direction of the  $b$ -axis (sharing corners).

corners), in bands or sheets extended parallel to (010). The structure of tellurite may, therefore, be said to be intermediate between an ionic lattice and a layer-lattice. The perfect cleavage of tellurite parallel to (010) may probably be due to this peculiarity of the  $Te$  atom.

### Summary.

The crystal structure of tellurite ( $TeO_2$ ) was determined by X-ray methods, using oscillation photographs ( $MoK\alpha$  radiation), Weissenberg photographs ( $CoK\alpha$  radiation), and the ionization spectrometer ( $MoK\alpha$  radiation). The space group is  $V_h^{15}$  ( $Pcab$ ), the unit cell having the dimensions  $a = 5.50 \text{ \AA}$ ,  $b = 11.75 \text{ \AA}$ ,  $c = 5.59 \text{ \AA}$ , containing eight molecules of  $TeO_2$ . The structure, similar to that of brookite ( $TiO_2$ ), consists of deformed octahedra of oxygen atoms surrounding tellurium. There are evidences for the existence of covalent linking of  $Te$  atoms.

Mineralogical Institute, Imperial University, Tokyo.

Received, June 7, 1939.

---



# Zur Berechnung der elektrostatischen Potentiale im Fluoritgitter

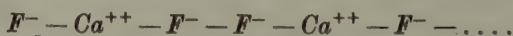
Von G. Bradistilov, Sofia.

## 1. Einleitung.

Die Gitterenergie des Fluoritkristalls ( $\text{CaF}_2$ ) ist bisher fast ausschließlich nach den Verfahren von Ewald<sup>1)</sup> und Madelung<sup>2)</sup> berechnet worden, da beide Verfahren es erlauben, die Selbstpotentiale von Gitterpunkten zu bestimmen, die sich im Innern eines unendlich großen  $\text{CaF}_2$ -Gitters befinden. Will man aber Selbstpotentiale von Gitterpunkten an der Oberfläche des  $\text{CaF}_2$ -Kristalls berechnen — derartige Berechnungen sind erforderlich, sobald man Fragen über Wachstums- und Auflösungsvorgänge, wie auch Stabilitätsfragen an diesem Kristall behandeln will —, so erweist sich die Ewaldsche Methode als nicht anwendbar. Hingegen lassen sich die hier in Frage kommenden Selbstpotentiale mit Hilfe von Madelungschen Formeln für elektrostatische Potentiale und Selbstpotentiale von Reihen angeben. Die sich dabei ergebenden Summen bilden aber Reihen mit schwacher Konvergenz, so daß sie praktisch kaum auszuwerten sind. Es gelang mir aber, durch ein geeignetes Verfahren diese Summen derart zu transformieren, daß die gesuchten Werte beliebig genau und verhältnismäßig leicht zu berechnen sind.

Beim  $\text{CaF}_2$ -Gitter hat die Oktaeder (111)-Fläche die größte Bedeutung als Begrenzungsfläche. Sie ist auch die Hauptspalitfläche. Daher soll als Rechenbeispiel bei dieser ersten Mitteilung diese Fläche genommen werden.

Die einzelnen 111-Netzebenen im Fluoritgitter bestehen stets aus nur je einer Ionenart: aus  $\text{F}^-$ - bzw.  $\text{Ca}^{++}$ -Ionen. Die Reihenfolge derselben, von der Oberfläche nach dem Kristallinnern hin, ist folgende<sup>3)</sup>:



Es sollen hier als Beispiel folgende Werte bestimmt werden:

A. Die Selbstpotentiale des Kristalls für die Gitterpunkte der äußersten aus drei Netzebenen bestehende Oktaederschicht. Es kommt demnach in Betracht das Selbstpotential:

1) P. P. Ewald, Ann. Physik **64** (1921) 253.

2) E. Madelung, Physik. Z. **19** (1918) 524.

3) L. Krastanow und I. N. Stranski, Z. Kristallogr. **99** (1938) 444.

1. für die Stelle eines  $F$ -Ions der äußersten nur aus  $F$ -Ionen gebildete Netzebene.

2. für die Stelle eines  $Ca$ -Ions der nächsten, nur aus  $Ca$ -Ionen bestehende Netzebene.

3. für die Stelle eines  $F$ -Ions der zweittieferen, nur aus  $F$ -Ionen bestehende Netzebene.

B. Das elektrostatische Potential des Kristalls für einige Punkte über der 111-Fläche, und zwar:

1. für die nächsten Stellen, die bei einer gedachten Fortbildung des Kristallgitters durch  $F$ -Ionen besetzt werden müßten.

2. für die Stellen, die oberhalb eines  $F$ -Ions zu liegen kommen, aber beim normalen Fortwachsen des Gitters unbesetzt bleiben, da sie nicht zum Gitter gehören.

3. für die nächsten Stellen, die bei einer gedachten Fortbildung des Kristallgitters durch  $Ca$ -Ionen besetzt werden müßten.

Zu diesem Zwecke wollen wir uns den Kristall in parallel zur 111-Fläche verlaufende Schichten aufgeteilt denken, die aus je zwei  $F$ - und einer  $Ca$ -Netzebene in der Mitte bestehen. Derartige Schichten sind elektrisch neutral und spielen bei der weiteren Berechnung eine wesentliche Rolle. Jede dieser Schichten kann ihrerseits weiter als aus Bändern bestehend betrachtet werden, wobei jedes Band aus drei Ionenreihen gebildet ist: nämlich  $2F$ - und  $1Ca$ -Reihe. Die Bänder liegen in einer Ebene, welche mit der 111-Ebene den Winkel  $\varphi$ , gegeben durch die Gleichung:

$$\sin \varphi = \frac{1}{\sqrt{3}},$$

einschließen.

Um die gesuchten Potentialwerte zu berechnen, werden wir uns zweier Formeln von Madelung bedienen, die sich auf das Potential dieser geradlinigen Punktreihe der Ladungen  $e$  beziehen:

$$U = \frac{2\sqrt{2}e}{a} \sum_{l=1}^{\infty} K_0 \left( \frac{\sqrt{2}\pi R l}{a} \right) \cos \frac{\sqrt{2}\pi l x}{a} + \frac{\sqrt{2}e}{a} \ln \frac{2\sqrt{2}a}{R} + \frac{\sqrt{2}e}{a} \lim_{N \rightarrow \infty} \ln N, \quad (1)$$

( $K_0$  bedeutet die Hankelsche Funktion, welche in der Tabelle bei Jahnke und Emde<sup>1)</sup> durch  $\frac{i\pi}{2} H_0^1(ix)$  bezeichnet ist;  $N$  strebt gegen  $\infty$ , indem es nur ganzzahlige Werte annimmt) und

$$\dot{U} = -\frac{\sqrt{2}e}{a} \Psi(0) + \frac{\sqrt{2}e}{a} \lim_{N \rightarrow \infty} \ln N \quad (2)$$

( $-\Psi(0) = 577, 216 \dots = C$  ist die Eulersche Konstante).

1) Jahnke und Emde, Funktionentafeln. Leipzig 1933.

Die Formel (1) gibt uns das elektrostatische Potential einer Reihe von Punktladungen  $e$ , in Entfernung  $\sqrt{2}a$  voneinander, für einen Punkt, der abseits in der Entfernung  $r \neq 0$  steht und dessen Projektion auf der Punktreihe in der Entfernung  $x$  vom nächsten Punkt der Reihe zu liegen kommt.

Die Formel (2) liefert das Selbstpotential eines Punktes der Punktreihe selbst.

Die Formel (1) läßt sich praktisch nur bei Netzebenen anwenden, die aus neutralen Punktreihen gebildet werden, da nur dann das zweite und dritte Glied der Formel verschwinden und die andern Glieder eine schnell konvergierende Reihe bilden. In unserem Falle, wo die neutralen Schichten aus dreireihigen Bändern bestehen, verschwindet nur das dritte, nicht aber das zweite Glied. Dabei bilden diese zweiten Glieder eine außerordentlich langsam konvergierende und daher praktisch unbrauchbare Reihe. Diese unendliche, langsam konvergierende Reihe läßt sich aber in eine solche Reihe transformieren, deren Summenwert genau angegeben werden kann. Dies soll im folgenden dargelegt werden.

## 2. Das Selbstpotential $U^{(F')}$ für die Stelle eines $F$ -Ions der äußersten, nur aus $F$ -Ionen gebildeten 111-Netzebene.

Bezeichnen wir mit

$${}_{F'}R(n, k), \quad {}_{Ca}R(n, k), \quad {}_{F''}R(n, k)$$

die Entfernungen einer solchen Stelle bis zu den verschiedenen, nur aus  $F$ - oder nur aus  $Ca$ -Ionen gebildeten Reihen des  $n$ . neutralen Bandes, das sich seinerseits in der  $(k+1)$ . Schicht befindet, und führen wir durch dieselbe Stelle die Normalebene zu diesen Reihen, so sind die gesuchten Entfernungen durch folgende drei Gruppen von Ausdrücken gegeben:

$$\left. \begin{aligned} {}_{F'}R(n, 3k) &= \sqrt{\frac{3n^2 + 24k^2}{2}} a, & {}_{Ca}R(n, 3k) &= \sqrt{\frac{2(3n-1)^2 + (12k+1)^2}{12}} a, \\ {}_{F''}R(n, 3k) &= \sqrt{\frac{(3n-2)^2 + 2(6k+1)^2}{6}} a; \\ {}_{F'}R(n, 3k+1) &= \sqrt{\frac{(3n+2)^2 + 8(3k+1)^2}{6}} a, & {}_{Ca}R(n, 3k+1) &= \sqrt{\frac{2(3n+1)^2 + (12k+5)^2}{12}} a, \\ {}_{F''}R(n, 3k+1) &= \sqrt{\frac{3n^2 + 6(2k+1)^2}{2}} a; \\ {}_{F'}R(n, 3k+2) &= \sqrt{\frac{(3n+1)^2 + 2(6k+4)^2}{6}} a, & {}_{Ca}R(n, 3k+2) &= \sqrt{\frac{6n^2 + 3(2k+3)^2}{2}} a, \\ {}_{F''}R(n, 3k+2) &= \sqrt{\frac{(3n-1)^2 + 2(2k+5)^2}{6}} a. \end{aligned} \right\} \quad (3)$$



Hierin soll  $n$  die Werte  $0, \pm 1, \pm 2, \dots \pm \infty$  und  $k$  die Werte  $0, 1, 2, \dots, +\infty$ , annehmen.

a) Das Selbstpotential der ersten neutralen Schicht.

Wendet man die Formel (1) auf alle drei Reihen des neutralen Bandes an, so ergibt sich, daß die Summe der dritten Glieder nach dieser Formel gleich Null wird, da die  $F$ -Ionenreihe aus  $-e$ -Ladungen und die  $Ca$ -Ionenreihen aus  $2e$ -Ladungen bestehen.

Setzen wir

$$\frac{\sqrt{2}e}{a} = A,$$

so ergibt sich das gesuchte Potential der ersten neutralen Schicht auf Grund von (1), (2) und (3) zu

$$U_1^{(F')} = A \left\{ \Psi(0) + 2 \sum_{n=-\infty}^{+\infty} \sum_{l=1}^{\infty} (-1)^{nl} \left[ 2(-1)^l K_0 \left( \frac{\pi \sqrt{2(3n-1)^2+1}}{\sqrt{6}} l \right) - K_0 \left( \frac{\pi \sqrt{(3n-2)^2+2}}{\sqrt{3}} l \right) + \ln 8 \sqrt{2} \prod_1^{\infty} \frac{12n^2 \sqrt{(3n^2+2)^2-4^2n^2}}{(6n^2+1)^2-4n^2} \right] \right\} \quad (4)$$

Hierin soll  $\Sigma'$  bedeuten, daß das Glied mit  $K_0(0)$  in dieser Summe fehlt.

Der Ausdruck

$$2 \sum_{n=-\infty}^{+\infty} \sum_{l=1}^{\infty} (-1)^{nl} \left[ 2(-1)^l K_0 \left( \pi \sqrt{\frac{2(3n-1)^2+1}{6}} l \right) - K_0 \left( \pi \sqrt{3} nl \right) - K_0 \left( \pi \sqrt{\frac{(3n-2)^2+2}{3}} l \right) \right] = V_1'$$

hat folgende entwickelte Form:

$$\begin{aligned} V_1' = 2 \left\{ \left[ -2K_0 \left( \frac{\pi}{\sqrt{2}} \right) + 2K_0 (\sqrt{2}\pi) - 2K_0 \left( 3\frac{\pi}{\sqrt{2}} \right) + 2K_0 \left( 4\frac{\pi}{\sqrt{2}} \right) - 2K_0 \left( 5\frac{\pi}{\sqrt{2}} \right) + \dots - K_0 (\sqrt{2}\pi) - K_0 (2\sqrt{2}\pi) - \dots \right] + \left[ 2K_0 \left( \sqrt{\frac{11}{2}}\pi \right) + \dots + K_0 (\sqrt{3}\pi) - K_0 (2\sqrt{3}\pi) + \dots + K_0 (3\pi) - \dots \right] + \left[ -2K_0 \left( \sqrt{\frac{33}{2}}\pi \right) + \dots - K_0 (2\sqrt{3}\pi) - \dots - K_0 (\sqrt{22}\pi) - \dots \right] + \left[ 2K_0 \left( \sqrt{\frac{3}{2}}\pi \right) + 2K_0 \left( 2\sqrt{\frac{3}{2}}\pi \right) + \dots + K_0 (\sqrt{3}\pi) - K_0 (2\sqrt{3}\pi) + \dots + K_0 (\pi) - K_0 (2\pi) + K_0 (3\pi) - \dots \right] + \left[ -2K_0 \left( \sqrt{\frac{17}{2}}\pi \right) + \dots - K_0 (2\sqrt{3}\pi) - \dots - K_0 (\sqrt{6}\pi) - \dots \right] + \dots \right\}. \end{aligned}$$

Die hier aufgenommenen Glieder erlauben es, den Wert von  $V'_1$  bis zur 4. Dezimalstelle einschließlich genau anzugeben. Diese Genauigkeit ist für die folgenden Betrachtungen mehr als ausreichend, da ja die Hankel'sche Funktion in der Tabelle bei Jahnke und Emde ohnehin nur bis zur 2. Dezimalstelle angegeben ist und die Interpolation bei größeren Werten nicht weiter als bis zur 3. Dezimalstelle getrieben werden kann. Die betreffenden Werte sind in Tabelle I zusammengestellt worden.

Tabelle I.

$N$	Arg.	$2/\pi K_0$	Koeff.	Glieder mit negativen Vorzeichen
1	$\frac{\pi}{\sqrt{2}}$	0,055375	2	0,11075
2	$\frac{3\pi}{\sqrt{2}}$	0,000387	2	0,00077
3	$\frac{5\pi}{\sqrt{2}}$	0,000004	2	0,00001
4	$\sqrt{2}\pi$	0,004340	1	0,00434
5	$2\sqrt{2}\pi$	0,000037	1	0,00004
6	$2\pi$	0,000584	1	0,00058
7	$\sqrt{\frac{17}{2}}\pi$	0,000027	2	0,00005
8	$\sqrt{6}\pi$	0,000129	1	0,00013
				0,11667
$N$	Arg.	$2/\pi K_0$	Koeff.	Glieder mit positiven Vorzeichen
	$\sqrt{2}\pi$	(4)	2	0,00868
	$2\sqrt{2}\pi$	(5)	2	0,00007
9	$\sqrt{\frac{11}{2}}\pi$	0,000183	2	0,00037
10	$\sqrt{3}\pi$	0,001451	1	0,00145
11	$3\pi$	0,000020	1	0,00002
12	$\sqrt{\frac{2}{3}}\pi$	0,008427	2	0,01685
	$\sqrt{6}\pi$	(8)	2	0,00026
	$\sqrt{3}\pi$	(10)	1	0,00145
13	$\pi$	0,018787	1	0,01879
	$3\pi$	(11)	1	0,00002
				0,04796

Aus dieser Tabelle erhält man direkt den Wert von

$$V'_1 = -0.215 \quad (9)$$

mit einer Genauigkeit bis zur dritten Dezimalstelle.

Es verbleibt noch, den Wert des unendlichen Produktes  $V''_1$  zu be-

rechnen, welches nur sehr langsam konvergiert, dessen genauer Wert sich aber in folgender Weise ergibt.

$V_1''$  kann nämlich folgendermaßen geschrieben werden:

$$V_1'' = \ln 8 \sqrt[4]{2} \prod_1^{\infty} \frac{\left[ n^2 - \left( \frac{2+i\sqrt{2}}{3} \right)^2 \right]^{\frac{1}{4}} \left[ n^2 - \left( \frac{2-i\sqrt{2}}{3} \right)^2 \right]^{\frac{1}{4}}}{\left[ n^2 - \left( \frac{2+i\sqrt{2}}{6} \right)^2 \right]^{\frac{1}{4}} \left[ n^2 - \left( \frac{2-i\sqrt{2}}{6} \right)^2 \right]^{\frac{1}{4}}}.$$

Beachtet man ferner die Formel

$$\sin \pi z = \pi z \prod_{n=1}^{\infty} \left( 1 - \frac{z^2}{n^2} \right), \quad (5)$$

so ergibt sich der genaue Wert des obigen Produktes zu

$$V_1'' = \ln \frac{8}{\sqrt{3}} \pi \sqrt{\cotg \frac{2+i\sqrt{2}}{6} \pi \cdot \cotg \frac{2-i\sqrt{2}}{6} \pi} = \lg \frac{8}{\sqrt{3}} \pi \left[ \frac{e^{\frac{\sqrt{2}\pi}{3}} + e^{-\frac{\sqrt{2}\pi}{3}} - 1}{e^{\frac{\sqrt{2}\pi}{3}} + e^{-\frac{\sqrt{2}\pi}{3}} + 1} \right]^{\frac{1}{4}}$$

Errechnet man diesen Wert bis zur 5. Stelle, so ergibt sich folgender Zahlenwert:

$$V_1'' = 2,45516.$$

Der genaue Wert des Selbstpotentials der 1. neutralen Schicht für die Stelle eines  $F$ -Ions der äußersten nur aus  $F$ -Ionen gebildeten Netzebene beträgt demnach:

$$U_1^{(F')} = A [\Psi(0) + V_1' + V_1''] = A 1,662(1). \quad (6)$$

b) Das elektrostatische Potential der 2. neutralen Schicht.

In gleicher Weise, wie oben, erhalten wir für das Potential der 2. Schicht folgende Formel:

$$U_2^{(F')} = A \left\{ 2 \sum_{n=-\infty}^{+\infty} \sum_{l=1}^{\infty} (-1)^{nl} \left[ 2(-1)^l K_0 \left( \pi \sqrt{\frac{2(3n+1)^2 + 25}{6}} l \right) - K_0 \left( \pi \sqrt{\frac{(3n+2)^2 + 8}{3}} l \right) - K_0 \left( \pi \sqrt{3n^2 + 6} l \right) \right] \right. \\ \left. + \ln \prod_1^{\infty} \frac{36 \{ [(3n-1)^2 + 8] [(3n-2)^2 + 8] [8(n-1)^2 + 2] (n^2 + 2) \}^{\frac{1}{4}}}{[2(3n-2)^2 + 25] [2(3n-1)^2 + 25]} \right\} \\ = A [V_2' + V_2''], \quad (7)$$

worin mit  $V_2'$  und  $V_2''$  der erste bzw. zweite Ausdruck in den geschweiften Klammern bezeichnet ist.

In entwickelter Form ist

$$V_2' = 2 \left[ \left[ -2K_0 \left( \frac{3}{\sqrt{2}} \pi \right) + \dots - K_0(2\pi) - \dots - K_0(\sqrt{6}\pi) - \dots \right] \right. \\ \left. + \left[ 2K_0 \left( \sqrt{\frac{11}{2}} \pi \right) + \dots + K_0(\sqrt{3}\pi) - K_0(2\sqrt{3}\pi) + \dots + K_0(3\pi) - \dots \right] \right]$$



$$+ \left[ -2K_0 \left( \frac{5}{\sqrt{2}} \pi \right) + \dots - K_0 (2\sqrt{2}\pi) - \dots - K_0 (3\sqrt{2}\pi) - \dots \right] \\ + \left[ 2K_0 \left( \sqrt{\frac{19}{2}} \pi \right) + \dots + K_0 (\sqrt{11}\pi) + \dots + K_0 (3\pi) + \dots \right] + \dots \}.$$

Die einzelnen Glieder von  $V'_2$  sind in der Tabelle II zusammengestellt.

Tabelle II.

$N$	Arg.	$2/\pi K_0$	Koeff.	Glieder mit negativen Vorzeichen
	$\frac{3}{\sqrt{2}} \pi$	(2)	2	0,00077
	$2\pi$	(6)	1	0,00058
	$\sqrt{6}\pi$	(8)	1	0,00013
	$\frac{5\pi}{\sqrt{2}}$	(3)	2	0,00001
	$2\sqrt{2}\pi$	(5)	1	0,00004
				0,00153
$N$	Arg.	$2/\pi K_0$	Koeff.	Glieder mit positiven Vorzeichen
	$\sqrt{\frac{11}{2}} \pi$	(9)	2	0,00037
	$\sqrt{3}\pi$	(10)	1	0,00145
	$3\pi$	(11)	1	0,00002
14	$\sqrt{\frac{19}{2}} \pi$	0,000016	2	0,00003
15	$\sqrt{11}\pi$	0,000007	1	0,00001
	$3\pi$	(11)	1	0,00002
				0,00190

Daraus ergibt sich

$$V'_2 = 0.001 (2).$$

Andererseits läßt sich  $V''_2$  noch folgendermaßen schreiben:

$$V''_2 = \ln \prod_{i=1}^{\infty} \frac{\left\{ \left( n - \frac{1+2\sqrt{2}i}{3} \right) \left( n - \frac{2-2\sqrt{2}i}{3} \right) \left( n - \frac{1-2\sqrt{2}i}{3} \right) \left( n - \frac{2+2\sqrt{2}i}{3} \right) [(n-1)^2 + 2] (n^2 + 1) \right\}^{\frac{1}{2}}}{\left( n - \frac{2+\sqrt{50}i}{6} \right) \left( n - \frac{4-\sqrt{50}i}{6} \right) \left( n - \frac{2-\sqrt{50}i}{6} \right) \left( n - \frac{4+\sqrt{50}i}{6} \right)}.$$

Durch Anwendung der Formel (5) läßt sich zeigen, daß der Wert dieses Produktes folgender ist:

$$V''_2 = \ln \frac{\left[ 3 \cos^2 \frac{2\sqrt{2}}{3} \pi i - \sin^2 \frac{2\sqrt{2}}{3} \pi i \right]^{\frac{1}{2}} \left| \frac{\sin \sqrt{2} \pi i}{i} \right|}{3 \cos^2 \frac{\sqrt{50}}{6} \pi i - \sin^2 \frac{\sqrt{50}}{6} \pi i},$$

oder

$$V_2'' = \ln \frac{\left( e^{\frac{4\sqrt{2}}{3}\pi} + e^{-\frac{4\sqrt{2}}{3}\pi} + 1 \right)^{\frac{1}{2}} \left( e^{\sqrt{2}\pi} - e^{-\sqrt{2}\pi} \right)}{e^{\frac{1}{2}\sqrt{2}\pi} + e^{-\frac{1}{2}\sqrt{2}\pi} + 1} = 0,00052.$$

Der genaue Wert des elektrostatischen Potentials der 2. neutralen Netzebene beträgt demnach:

$$U_2^{(F')} = A[V_2' + V_2''] = A0,001 (7). \quad (8)$$

Eine Berechnung des Wertes des elektrostatischen Potentials der 3. Schicht erübrigt sich, da dessen Zahlenwert sich kleiner als  $A10^{-5}$  ergibt. Dies ersieht man leicht an Hand von (3) und (4). Auf Grund von (4) und (3) kann gezeigt werden, daß die Reihe

$$U_1^{(F')} + U_2^{(F')} + \dots + U_n^{(F')} + \dots$$

absolut schneller konvergiert als eine geometrische Progression mit einem Quotienten  $10^{-2}$ . Dazu genügt es, das gemeinsame Glied  $U_n^{(F')}$  zu finden, was sich in ganz ähnlicher Weise, wie die Auffindung von  $U_1^{(F')}$  und  $U_2^{(F')}$ , ergibt.

Das gesuchte Selbstpotential  $U^{(F')}$  für die Stelle eines  $F$ -Ions der äußersten (aus  $F$ -Ionen gebildeten) 111-Netzebene ergibt sich demnach zu

$$U^{(F')} = U_1^{(F')} + U_2^{(F')} = A1,663 (8). \quad (9)$$

### 3. Das Selbstpotential $U^{(Ca)}$ für die Stelle eines $Ca$ -Ions der nächsten, nur aus $Ca$ -Ionen bestehenden Netzebene.

Für die Entfernungen zwischen dieser Stelle und den verschiedenen Reihen erhalten wir hier folgende drei Gruppen von Ausdrücken:

$$\left. \begin{aligned} F'R(n, 3k) &= \sqrt{\frac{2(3n-1)^2 + (12k-1)^2}{12}} a, & CaR(n, 3k) &= \sqrt{\frac{3n^2 + 24k^2}{2}} a, \\ F''R(n, 3k) &= \sqrt{\frac{2(3n+1)^2 + (12k+1)^2}{12}} a; \\ F'R(n, 3k+1) &= \sqrt{\frac{6(n+1)^2 + 3(4k+1)^2}{2}} a, & CaR(n, 3k+1) & \\ &= \sqrt{\frac{(3n+2)^2 + 8(3k+1)^2}{6}} a, & F''R(n, 3k+1) &= \sqrt{\frac{2(3n+1)^2 + (12k+5)^2}{12}} a; \\ F'R(n, 3k+2) &= \sqrt{\frac{2(3n+2)^2 + (12k+7)^2}{12}} a; & CaR(n, 3k+2) & \\ &= \sqrt{\frac{(3n+1)^2 + 8(3k+2)^2}{6}} a, & F''R(n, 3k+2) &= \sqrt{\frac{6n^2 + 3(4k+3)^2}{2}} a. \end{aligned} \right\} (10)$$

Hierin haben  $F'R$ ,  $CaR$ ,  $F''R$ ,  $n$  und  $k$  die gleiche Bedeutung wie in 2.

## a) Das Selbstpotential der ersten neutralen Schicht.

Indem wir (10) und die Symmetrie der Schicht selbst gegenüber einem *Ca*-Ion berücksichtigen, erhalten wir für das Selbstpotential folgenden Ausdruck:

$$U_1^{(Ca)} = A \left\{ -2\Psi(0) + 4 \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{l=1}^{\infty} (-1)^{nl} [2K_0(\sqrt[3]{3} n \pi l) + (-1)^{l+1} K_0\left(\pi \sqrt{\frac{2(3n-1)^2+1}{6}} l\right) + (-1)^{l+1} K_0\left(\pi \sqrt{\frac{2(3n+1)^2+1}{6}} l\right)] \right. \\ \left. + \ln \frac{1}{2^5} \prod_1^{\infty} \frac{[2(3n-1)^2+1][2(3n+1)^2+1]}{48n^2} \right\} = A[-2\Psi(0) + V'_1 + V''_1], \quad (11)$$

worin  $\Sigma'$  auch hier bedeuten soll, daß das Glied  $K_0(0)$  in dieser Summe fehlt. Das 2. Glied in den geschweiften Klammern in (11) in entwickelter Form ist:

$$V'_1 = 2 \left\{ 2 \left[ K_0\left(\frac{\pi}{\sqrt{2}}\right) - K_0\left(2\frac{\pi}{\sqrt{2}}\right) + K_0\left(3\frac{\pi}{\sqrt{2}}\right) - K_0\left(4\frac{\pi}{\sqrt{2}}\right) + K_0\left(5\frac{\pi}{\sqrt{2}}\right) - \dots \right] \right. \\ + 2 \left[ -2K_0(\sqrt[3]{3}\pi) + 2K_0(2\sqrt[3]{3}\pi) - \dots - K_0\left(\sqrt{\frac{3}{2}}\pi\right) - K_0\left(2\sqrt{\frac{3}{2}}\pi\right) - \dots \right. \\ \left. - K_0\left(\sqrt{\frac{11}{2}}\pi\right) - \dots \right] + 2 \left[ 2K_0(2\sqrt[3]{3}\pi) + \dots + K_0\left(\sqrt{\frac{17}{2}}\pi\right) \right. \\ \left. + \dots + K_0\left(\sqrt{\frac{33}{2}}\pi\right) + \dots \right] + \dots \left. \right\}.$$

Die Werte der hier vorkommenden Glieder sind in Tabelle III enthalten.

Tabelle III.

<i>N</i>	Arg.	$2/\pi K_0$	Koeff.	Glieder mit negativen Vorzeichen
	$\sqrt[3]{2}\pi$	(4)	2	0,00868
	$2\sqrt[3]{2}\pi$	(5)	2	0,00007
	$\sqrt[3]{3}\pi$	(10)	4	0,00580
	$\sqrt{\frac{3}{2}}\pi$	(12)	2	0,01685
	$2\sqrt{\frac{3}{2}}\pi$	(8)	2	0,00026
	$\sqrt{\frac{11}{2}}\pi$	(9)	2	0,00037
				<hr/> 0,03203



N	Arg.	$2/\pi K_0$	Koeff.	Glieder mit positiven Vorzeichen
	$\frac{\pi}{\sqrt{2}}$	(1)	2	0,41075
	$3 \frac{\pi}{\sqrt{2}}$	(2)	2	0,0007
	$5 \frac{\pi}{\sqrt{2}}$	(3)	2	0,00004
16	$2\sqrt{3} \pi$	0,000004	4	0,00002
	$2\sqrt{3} \pi$	(16)	4	0,00002
	$\sqrt{\frac{17}{2}} \pi$	(7)	2	0,00005
				<hr/> 0,41162

Aus dieser Tabelle folgt

$$V'_1 = 0,250 (0).$$

Das unendliche Produkt  $V''_1$  läßt sich ebenfalls in die Form bringen:

$$V''_1 = \ln \frac{1}{32} \prod_1^{\infty} \frac{\left[ n^2 - \left( \frac{\sqrt{2} + i}{3\sqrt{2}} \right)^2 \right] \left[ n^2 - \left( \frac{\sqrt{2} - i}{3\sqrt{2}} \right)^2 \right]}{n^4}.$$

Mit Hilfe von (5) erhält man auch hier den Wert dieses Produktes:

$$V''_1 = \ln \frac{3}{64} \frac{\sin \frac{\sqrt{2} + i}{3\sqrt{2}} \pi \cdot \sin \frac{\sqrt{2} - i}{3\sqrt{2}} \pi}{\pi^2}$$

oder

$$V''_1 = \ln \frac{3}{64} \frac{e^{\frac{\sqrt{2}\pi}{3}} + e^{-\frac{\sqrt{2}\pi}{3}} + 1}{\pi^2} = -3,62258.$$

Danach ergibt sich das Selbstpotential der Schicht zu:

$$U_1^{(Ca)} = A [-2\Psi(0) + V'_1 + V''_1] = -A 2,218 (1). \quad (12)$$

b) Das elektrostatische Potential der zweiten Schicht.

Den Wert des elektrostatischen Potentials der 2. Schicht erhält man in ähnlicher Weise, wie bisher:

$$\left. \begin{aligned} U_2^{(Ca)} = A \left\{ 2 \sum_{n=-\infty}^{+\infty} \sum_{l=1}^{\infty} (-1)^{nl} \left[ 2 K_0 \left( \pi \sqrt{\frac{(3n+2)^2 + 8}{3}} l \right) \right. \right. \\ \left. \left. + (-1)^{l+1} K_0 \left( \pi \sqrt{\frac{6(n+1)^2 + 3}{2}} l \right) + (-1)^{l+1} K_0 \left( \pi \sqrt{\frac{2(3n+1)^2 + 25}{6}} l \right) \right] \right. \\ \left. + \ln \prod_1^{\infty} \frac{9 \{ [2(3n-2)^2 + 25] [2n^2 + 4] [2(3n-1)^2 + 25] [2(n-1)^2 + 4] \}^{\frac{1}{4}}}{[(3n-2)^2 + 8] [(3n-1)^2 + 8]} \right\} \\ = A (V'_2 + V''_2). \end{aligned} \right\} \quad (13)$$

In entwickelter Form ergibt sich  $V'_2$  zu

$$\begin{aligned}
 V'_2 = 2 \bigg\{ & \left[ 2 K_0 (2\pi) + \dots + 2 K_0 \left( \frac{3}{\sqrt{2}} \pi \right) + \dots \right] + \left[ - (2 K_0 (\sqrt{3} \pi) \right. \\
 & + 2 K_0 (2 \sqrt{3} \pi) - \dots - K_0 \left( \sqrt{\frac{11}{2}} \pi \right) - \dots - K_0 \sqrt{\frac{3}{2}} \pi - K_0 \left( 2 \sqrt{\frac{3}{2}} \pi \right) \\
 & - K_0 \left( 3 \sqrt{\frac{3}{2}} \pi \right) - \dots \left. \right] + \left[ 2 K_0 (2 \sqrt{2} \pi) + \dots + K_0 \left( \frac{3}{\sqrt{2}} \pi \right) + \dots \right. \\
 & + K_0 \left( \frac{5}{\sqrt{2}} \pi \right) + \dots \left. \right] + \left[ - 2 K_0 (\sqrt{11} \pi) + \dots - K_0 \left( \sqrt{\frac{19}{2}} \pi \right) \right. \\
 & - \dots - K_0 \left( 3 \sqrt{\frac{3}{2}} \pi \right) - \dots \left. \right] + \dots \bigg\}.
 \end{aligned}$$

Die Werte der hier enthaltenen Glieder sind in Tabelle IV zusammengestellt.

Tabelle IV.

$N$	Arg.	$2/\pi K_0$	Koeff.	Glieder mit negativen Vorzeichen
	$\sqrt{3} \pi$	(10)	2	0,00290
	$\sqrt{\frac{11}{2}} \pi$	(9)	1	0,00018
	$\sqrt{\frac{3}{2}} \pi$	(12)	1	0,00843
	$2 \sqrt{\frac{3}{2}} \pi$	(8)	1	0,00013
	$\sqrt{11} \pi$	(15)	2	0,00001
	$\sqrt{\frac{19}{2}} \pi$	(14)	1	0,00002
				0,01167
$N$	Arg.	$2/\pi K_0$	Koeff.	Glieder mit positiven Gliedern
	$2 \sqrt{3} \pi$	(16)	2	0,00001
	$2 \pi$	(6)	2	0,00117
	$\frac{3}{\sqrt{2}} \pi$	(12)	2	0,00007
	$2 \sqrt{2} \pi$	(5)	1	0,00039
	$\frac{3}{\sqrt{2}} \pi$	(12)	2	0,00077
				0,00241

Daraus ergibt sich

$$V'_2 = - 0,029 (1).$$

Das unendliche Produkt  $V_2''$  kann auch hier folgendermaßen geschrieben werden:

$$V_2'' = \ln \prod_1^{\infty} \frac{\left(n - \frac{2+5\sqrt{2}i}{6}\right) \left(n - \frac{2-5\sqrt{2}i}{6}\right) \left(n - \frac{4+5\sqrt{2}i}{6}\right) \left(n - \frac{4-5\sqrt{2}i}{6}\right) \left(n^2 + \frac{1}{2}\right) \left[(n-1)^2 + \frac{1}{2}\right]^{\frac{1}{2}}}{\left(n - \frac{1+2\sqrt{2}i}{3}\right) \left(n - \frac{1-2\sqrt{2}i}{3}\right) \left(n - \frac{2+2\sqrt{2}i}{3}\right) \left(n - \frac{2-2\sqrt{2}i}{3}\right)},$$

woraus folgt:

$$V_2'' = \ln \frac{\left[\sin \frac{2+5\sqrt{2}i}{6} \pi \sin \frac{2-5\sqrt{2}i}{6} \pi \cdot i \sin^2 \frac{\pi}{\sqrt{2}} i\right]^{\frac{1}{2}}}{\sin \frac{1+2\sqrt{2}i}{3} \pi \sin \frac{1-2\sqrt{2}i}{3} \pi}$$

oder

$$V_2'' = \ln \frac{\left(e^{\frac{5\sqrt{2}}{3}\pi} + e^{-\frac{5\sqrt{2}}{3}\pi} + 1\right)^{\frac{1}{2}} \left(e^{\frac{\pi}{\sqrt{2}}} - e^{-\frac{\pi}{\sqrt{2}}}\right)}{e^{\frac{4\sqrt{2}}{3}\pi} + e^{-\frac{4\sqrt{2}}{3}\pi} + 1} = -0,04421.$$

Demnach ergibt sich das gesuchte elektrostatische Potential zu

$$U_2^{(Ca)} = -A 0,043 (3). \quad (14)$$

Auch in diesem Fall ist die aus den Werten für die verschiedenen Schichten sich ergebende Reihe sehr stark konvergierend. Das 3. Glied hat bereits einen Wert von der Größenordnung  $A 10^{-5}$ .

Das gesuchte Selbstpotential für die Stelle eines  $Ca$ -Ions von der 111-Oberfläche ergibt sich demnach zu

$$U^{(Ca)} = U_1^{(Ca)} + U_2^{(Ca)} = -A 2,261 (4). \quad (15)$$

#### 4. Das elektrostatische Potential ( $F'$ ) $U$ des Kristalls für die nächsten Stellen über der 111-Fläche, die bei einer gedachten Fortbildung des Kristallgitters von $F$ -Ionen besetzt werden müssten.

Für die Entfernungen zwischen dieser Stelle und den verschiedenen Reihen erhalten wir folgende drei Gruppen von Ausdrücken:

$$\left. \begin{aligned} F'R(n, 3k) &= \sqrt{\frac{(3n+1)^2 + 2(6k+1)^2}{6}} a, & CaR(n, 3k) &= \sqrt{\frac{6n^2 + 3(4k+1)^2}{2}} a, \\ F''R(n, 3k) &= \sqrt{\frac{(3n-1)^2 + 8(3k+1)^2}{6}} a; \\ F'R(n, 3k+1) &= \sqrt{\frac{3n^2 + 6(2k+1)^2}{2}} a, \\ CaR(n, 3k+1) &= \sqrt{\frac{2(3n-1)^2 + (12k+7)^2}{12}} a, \\ F''R(n, 3k+1) &= \sqrt{\frac{(3n-2)^2 + 8(3k+2)^2}{6}} a; \\ F'R(n, 3k+2) &= \sqrt{\frac{(3n+2)^2 + 2(6k+5)^2}{6}} a, \\ CaR(n, 3k+2) &= \sqrt{\frac{2(3n+1)^2 + (12k+11)^2}{12}} a, \\ F''R(n, 3k+2) &= \sqrt{\frac{3n^2 + 24(k+1)^2}{2}} a. \end{aligned} \right\} \quad (16)$$



a) Das elektrostatische Potential der 1. neutralen Schicht.

Wir finden für das elektrostatische Potential eines solchen Punktes den Ausdruck:

$$\begin{aligned} (F')U_1 = A \left\{ 2 \sum_{n=-\infty}^{+\infty} \sum_{l=1}^{\infty} (-1)^{nl} \left[ 2K_0 \left( \pi \sqrt{\frac{6n^2+3}{2}} l \right) \right. \right. \\ \left. \left. + (-1)^{l+1} K_0 \left( \pi \sqrt{\frac{(3n+1)^2+2}{3}} l \right) + (-1)^{l+1} K_0 \left( \pi \sqrt{\frac{(3n-1)^2+8}{3}} l \right) \right] \right. \\ \left. + \ln \prod_1^{\infty} \frac{4}{81} \frac{\langle [(3n-2)^2+2] [(3n-4)^2+8] [(3n-1)^2+2] [(3n+1)^2+8] \rangle^{\frac{1}{2}}}{[2(n-1)^2+1] [2n^2+1]} \right\} \\ = A(V'_1 + V''_1). \end{aligned} \quad (17)$$

Es sei hier noch die entwickelte Form von  $V'_1$  gegeben, wobei die Werte der Glieder in Tabelle V zusammengestellt sind.

$$\begin{aligned} V'_1 = 2 \left\{ 2K_0 \left( \sqrt{\frac{3}{2}} \pi \right) + 2K_0 \left( 2\sqrt{\frac{3}{2}} \pi \right) + \dots + K_0(\pi) - K_0(2\pi) + K_0(3\pi) - \dots \right. \\ \left. + K_0(\sqrt{3}\pi) - K_0(2\sqrt{3}\pi) + \dots \right\} + \left\{ -2K_0 \left( \frac{3}{\sqrt{2}} \pi \right) + \dots - K_0(\sqrt{6}\pi) \right. \\ \left. - \dots - K_0(2\pi) - \dots \right\} + \left\{ 2K_0 \left( 3\sqrt{\frac{3}{2}} \pi \right) + \dots + K_0(\sqrt{17}\pi) \right. \\ \left. + \dots + K_0(\sqrt{11}\pi) + \dots \right\} + \left\{ -2K_0 \left( \frac{3}{\sqrt{2}} \pi \right) + \dots - K_0(\sqrt{2}\pi) - K_0(2\sqrt{2}\pi) \right. \\ \left. - \dots - K_0(2\sqrt{2}\pi) - \dots \right\} + \left\{ 2K_0 \left( 3\sqrt{\frac{3}{2}} \pi \right) + \dots + K_0(3\pi) \right. \\ \left. + \dots + K_0(\sqrt{19}\pi) + \dots \right\} + \dots \}. \end{aligned}$$

Tabelle V.

$N$	Arg.	$2/\pi K_0$	Koeff.	Glieder mit negativen Vorzeichen
	$2\pi$	(6)	1	0,00058
	$\frac{3}{\sqrt{2}}\pi$	(2)	2	0,00077
	$\sqrt{6}\pi$	(8)	1	0,00013
	$2\pi$	(6)	1	0,00058
	$\frac{3}{\sqrt{2}}\pi$	(2)	2	0,00077
	$\sqrt{2}\pi$	(4)	1	0,00434
	$2\sqrt{2}\pi$	(5)	1	0,00004
	$2\sqrt{2}\pi$	(5)	1	0,00004
				0,00725

$N$	Arg.	$2/\pi K_0$	Koeff.	Glieder mit positiven Vorzeichen
	$\sqrt{\frac{3}{2}}\pi$	(12)	2	0,01685
	$2\sqrt{\frac{3}{2}}\pi$	(8)	2	0,00026
	$\pi$	(13)	1	0,01879
	$3\pi$	(11)	1	0,00002
	$\sqrt{3}\pi$	(10)	1	0,00145
	$\sqrt{11}$	(15)	1	0,00001
	$3\pi$	(11)	1	0,00002
				<hr/> 0,03740

Aus der Tabelle folgt

$$V_1' = A 0,094 (7).$$

Das unendliche Produkt ergibt sich auch hier zu

$$V_1'' = \ln \prod_1^{\infty} \frac{\left[ \left[ \left( n - \frac{2}{3} \right)^2 + \frac{2}{9} \right] \left[ \left( n - \frac{4}{3} \right)^2 + \frac{8}{9} \right] \left[ \left( n - \frac{1}{3} \right)^2 + \frac{2}{9} \right] \left[ \left( n + \frac{1}{3} \right)^2 + \frac{8}{9} \right] \right]^{\frac{1}{4}}}{\left[ (n-1)^2 + \frac{1}{2} \right] \left( n^2 + \frac{1}{2} \right)},$$

woraus folgt:

$$V_1'' = \ln \frac{\left[ \sin \frac{1+\sqrt{2}i}{3} \pi \sin \frac{1-\sqrt{2}i}{3} \pi \sin \frac{1+\sqrt{8}i}{3} \pi \sin \frac{1-\sqrt{8}i}{3} \pi \right]^{\frac{1}{4}}}{-\sin^2 \frac{\pi}{\sqrt{2}} i},$$

oder

$$V_1'' = \ln \frac{\left( e^{\frac{2\sqrt{2}}{3}\pi} + e^{-\frac{2\sqrt{2}}{3}\pi} + 1 \right)^{\frac{1}{4}} e^{\frac{4\sqrt{2}}{3}\pi} + e^{-\frac{4\sqrt{2}}{3}\pi} + 1}{e^{\sqrt{2}\pi} + e^{-\sqrt{2}\pi} - 2} = 0,05148.$$

Demnach ergibt sich das gesuchte Potential zu

$$({F}')U_1 = A 0,146 (2). \quad (18)$$

b) Das elektrostatische Potential der 2. neutralen Schicht.

Der Wert dieses Potentials ist kleiner als  $10^{-3}$ . Sein genauerer Betrag ist

$$({F}')U_2 = -A 0,000 (5). \quad (19)$$

Dieses Ergebnis wurde in ähnlicher Weise, wie im Vorangehenden, erhalten:

Das Potential der 2. Schicht ist:

$${}^{(F')}U_2 = A \left\{ 2 \sum_{n=-\infty}^{+\infty} \sum_{l=1}^{\infty} (-1)^{nl} \left[ 2(-1)^l K_0 \left( \pi \sqrt{\frac{2(3n-1)^2 + 49}{6}} l \right) - K_0 \left( \pi \sqrt{\frac{3n^2 + 6l}{3}} \right) - K_0 \left( \pi \sqrt{\frac{(3n-2)^2 + 32}{3}} l \right) \right] + \ln \prod_1^{\infty} 36 \frac{[(n-1)^2 + 2][(3n-5)^2 + 32][n^2 + 2][(3n+2)^2 + 32]^{\frac{1}{2}}}{[2(3n-4)^2 + 4][2(3n+1)^2 + 49]} \right\} \quad (20)$$

$$= A [V'_2 + V''_2],$$

wobei

$$V'_2 = \left\{ \left[ -2K_0 \left( \sqrt{\frac{17}{2}} \pi \right) + \dots - K_0(\sqrt{6} \pi) - \dots - K_0(\sqrt{12} \pi) - \dots \right] + \left[ 2K_0 \left( \sqrt{\frac{19}{2}} \pi \right) + \dots + K_0(3\pi) - \dots + K_0(\sqrt{11} \pi) - \dots \right] + \left[ 2K_0 \left( 3\sqrt{\frac{3}{2}} \pi \right) + \dots + K_0(3\pi) - \dots + K_0(\sqrt{19} \pi) - \dots \right] + \dots \right\}.$$

Tabelle VI enthält die Werte der hier in Betracht kommenden Glieder:

Tabelle VI.

$N$	Arg.	$2/\pi K_0$	Koeff.	Glieder mit negativen Vorzeichen
	$\sqrt{\frac{17}{2}} \pi$	(7)	2	0,00005
	$\sqrt{6} \pi$	(8)	1	0,00013
				0,00018
$N$	Arg.	$2/\pi K_0$	Koeff.	Glieder mit positiven Vorzeichen
	$\sqrt{\frac{19}{2}} \pi$	(14)	2	0,00003
	$3\pi$	(11)	1	0,00002
	$\sqrt{11} \pi$	(15)	1	0,00001
	$3\pi$	(11)	1	0,00002
				0,00008

Daraus folgt:

$$V'_2 = -0,000(3).$$

Weiter ist:

$$V''_2 = \ln \frac{\left[ i \sin^2 \sqrt{2} \pi i \sin \frac{2-4\sqrt{2}i}{3} \pi \sin \frac{2+4\sqrt{2}i}{3} \pi \right]^{\frac{1}{2}}}{\sin \frac{2-\sqrt{98}i}{6} \pi \sin \frac{2+\sqrt{98}i}{6} \pi},$$

oder

$$V_2'' = \ln \frac{\left(e^{\frac{8\sqrt{2}}{3}\pi} + e^{-\frac{8\sqrt{2}}{3}\pi} + 1\right)^{\frac{1}{2}} \left(e^{\sqrt{2}\pi} + e^{-\sqrt{2}\pi}\right)}{e^{\frac{7\sqrt{2}}{3}} + e^{-\frac{7\sqrt{2}}{3}\pi} + 1} = -0,00017.$$

Demnach ersieht man, daß das elektrostatische Potential

$$({F}')U = A 0,145 \quad (7)$$

ist.

5. Das elektrostatische Potential  $(F'')U$  des Kristalls für die Stelle über der 111-Fläche, die oberhalb eines  $F$ -Ions liegen, aber beim normalen Fortwachsen des Gitters unbesetzt bleiben.

Für die Entfernungen zwischen diesen Stellen und den verschiedenen Reihen erhalten wir folgende drei Gruppen von Ausdrücken:

$$\left. \begin{aligned} F'R(n, 3k) &= \sqrt{\frac{2(3n+2)^2+1}{12}} a, & c_a R(n, 3k) &= \sqrt{\frac{(3n+1)^2+2(6k+1)^2}{6}} a, \\ F''R(n, 3k) &= \sqrt{\frac{6n^2+3(4k+1)^2}{2}} a; \\ F'R(n, 3k+1) &= \sqrt{\frac{2(3n+1)^2+25}{12}} a, \\ c_a R(n, 3k+1) &= \sqrt{\frac{3n^2+6(2k+1)^2}{2}} a, \\ F''R(n, 3k+1) &= \sqrt{\frac{2(3n-1)^2+(12k+7)^2}{12}} a; \\ F'R(n, 3k+2) &= \sqrt{\frac{6n^2+3(4k+3)^2}{2}} a, \\ c_a R(n, 3k+2) &= \sqrt{\frac{(3n-1)^2+2(6k+5)^2}{6}} a, \\ F''R(n, 3k+2) &= \sqrt{\frac{2(3n-2)^2+(12k+11)^2}{12}} a. \end{aligned} \right\} \quad (22)$$

a) Das elektrostatische Potential der 1. Schicht.

Dieser Potential läßt sich folgendermaßen darstellen:

$$\begin{aligned} (F'')U_1 &= A \left\{ 2 \sum_{n=-\infty}^{+\infty} \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^{nl} [2(-1)^l K_0 \left( \pi \sqrt{\frac{(3n-1)^2+2}{3}} l \right) \right. \\ &\quad \left. - K_0 \left( \pi \sqrt{\frac{2(3n+2)^2+1}{6}} l \right) - K_0 \left( \pi \sqrt{\frac{6n^2+3}{2}} l \right) \right\} \\ &+ \ln \prod_1^{\infty} \frac{3 \{ (6n^2+3) [6(3n-1)^2+3] [2(3n-2)^2+1] [2(3n-1)^2+1] \}^{\frac{1}{4}}}{[(3n-1)^2+2] [3n-2]^2+2} \Big\} \\ &= A [V'_1 + V''_1]. \end{aligned} \quad (23)$$



Hier ist

$$\begin{aligned}
 V'_1 = 2 \bigg\{ & -2K_0 \left( \sqrt{\frac{3}{2}} \pi \right) - 2K_0 \left( 2\sqrt{\frac{3}{2}} \pi \right) - \dots - 2K_0 (\pi) + 2K_0 (2\pi) \\
 & - 2K_0 (3\pi) + \dots \bigg\} + \bigg[ 2K_0 (\sqrt[3]{2} \pi) + \dots + \left( \sqrt{\frac{17}{2}} \pi \right) - \dots + K_0 \left( \frac{3}{\sqrt{2}} \pi \right) - \dots \bigg] \\
 & + \bigg[ K_0 \left( \frac{\pi}{\sqrt{2}} \right) - K_0 \left( \frac{2\pi}{\sqrt{2}} \right) + K_0 \left( \frac{3\pi}{\sqrt{2}} \right) - K_0 \left( \frac{4\pi}{\sqrt{2}} \right) + K_0 \left( \frac{5\pi}{\sqrt{2}} \right) - \dots + K_0 \left( \frac{3}{\sqrt{2}} \pi \right) \\
 & - \dots - 2K_0 (\pi) + 2K_0 (2\pi) - 2K_0 (3\pi) + \dots \bigg] + \bigg[ -2K_0 (3\pi) + \dots \\
 & - K_0 \left( \sqrt{\frac{11}{2}} \pi \right) - \dots - K_0 (3\sqrt[3]{2} \pi) - \dots \bigg] + \dots \bigg\}.
 \end{aligned}$$

Tabelle VII.

<i>N</i>	Arg.	$2/\pi K_0$	Koeff.	Glieder mit negativen Vorzeichen
	$\sqrt{\frac{3}{2}} \pi$	(12)	2	0,01685
	$2\sqrt{\frac{3}{2}} \pi$	(8)	2	0,00026
	$\pi$	(13)	2	0,03757
	$3\pi$	(11)	2	0,00004
	$\sqrt[3]{2} \pi$	(4)	1	0,00434
	$2\sqrt[3]{2} \pi$	(5)	1	0,00004
	$\pi$	(13)	2	0,03757
	$3\pi$	(11)	2	0,00004
	$\sqrt{\frac{11}{2}} \pi$	(9)	1	0,00018
	$3\pi$	(11)	2	0,00004
				0,09743
<i>N</i>	Arg.	$2/\pi K_0$	Koeff.	Glieder mit positiven Vorzeichen
	$2\pi$	(6)	2	0,00117
	$\sqrt{\frac{17}{2}} \pi$	(7)	1	0,00003
	$\frac{3}{\sqrt[3]{2}} \pi$	(2)	1	0,00039
	$\sqrt[3]{2} \pi$	(8)	2	0,00025
	$\frac{1}{\sqrt{2}} \pi$	(1)	1	0,05538
	$\frac{3}{\sqrt{2}} \pi$	(2)	1	0,00039
	$\frac{3}{\sqrt[3]{2}} \pi$	(2)	1	0,00039
	$2\pi$	(6)	2	0,00117
				0,05917

Die Werte der einzelnen Glieder sind in vorstehender Tabelle VII zusammengestellt.

Daraus folgt:

$$V'_1 = -0,120 (2).$$

Es ist auch leicht zu ersehen, daß das unendliche Produkt folgenden Wert hat:

$$V''_1 = \ln \frac{\left[ \sin \frac{2i\pi}{\sqrt{2}} \cdot \sin \frac{2-i\sqrt{2}}{6} \pi \sin \frac{2+i\sqrt{2}}{6} \pi \right]^{\frac{1}{2}}}{\sin \frac{1+\sqrt{2}i}{3} \pi \cdot \sin \frac{1-\sqrt{2}i}{3} \pi},$$

oder

$$V''_1 = \ln \frac{\left( e^{\frac{\pi}{\sqrt{2}}} - e^{-\frac{\pi}{\sqrt{2}}} \right) \left( e^{\frac{\sqrt{2}\pi}{3}} + e^{-\frac{\sqrt{2}\pi}{3}} + 1 \right)^{\frac{1}{2}}}{e^{\frac{2\sqrt{2}}{3}\pi} + e^{-\frac{2\sqrt{2}}{3}\pi} + 1} = 0,05829.$$

Es ergibt sich also, daß das Potential

$$^{(F'')}U_1 = -A 0,072 (0) \quad (24)$$

ist.

b) Das elektrostatische Potential der 2. Schicht.

Dieses Potential hat seinerseits folgende Form:

$$\begin{aligned} ^{(F'')}U_2 &= A \left\{ 2 \sum_{n=-\infty}^{+\infty} \sum_{l=1}^{\infty} (-1)^{nl} \left[ 2K_0 (\pi \sqrt{3(n^2+2)} l) \right. \right. \\ &\quad \left. \left. + (-1)^{l+1} K_0 \left( \pi \sqrt{\frac{2(3n+1)^2+25}{6}} l \right) + (-1)^{l+1} K_0 \left( \pi \sqrt{\frac{2(3n-1)^2+49}{6}} l \right) \right] \right. \\ &\quad \left. + \ln \prod_1^{\infty} \frac{1}{12.27} \frac{\{ [2(3n-5)^2+25][2(3n-1)^2+25][2(3n-4)^2+49][2(3n+1)^2+49] \}^{\frac{1}{4}}}{(n^2+2)[(n-1)^2+2]} \right\} \\ &= A (V'_2 + V''_2). \end{aligned} \quad (25)$$

Hier ist

$$\begin{aligned} V'_2 &= 2 \left\{ \left[ K_0 \left( \frac{3\pi}{\sqrt{2}} \right) - \dots + K_0 \left( \sqrt{\frac{17}{2}} \pi \right) - \dots + 2K_0 (\sqrt{6} \pi) + \dots \right] \right. \\ &\quad \left. + \left[ -2K_0 \left( \sqrt{\frac{19}{2}} \pi \right) - \dots - 2K_0 (3\pi) + \dots \right] + \left[ -2K_0 (3\pi) \right. \right. \\ &\quad \left. \left. + \dots - K_0 \left( \sqrt{\frac{11}{2}} \pi \right) - \dots - K_0 \left( 3\sqrt{\frac{3}{2}} \pi \right) - \dots \right] + \left[ 2K_0 (3\sqrt{2} \pi) \right. \right. \\ &\quad \left. \left. + \dots + K_0 \left( \frac{5}{\sqrt{2}} \pi \right) - \dots \right] + \dots \right\} \end{aligned}$$

und die Werte der Glieder sind in folgender Tabelle zusammengestellt.

Tabelle VIII.

$N$	Arg.	$2/\pi K_0$	Koeff.	Glieder mit negativen Vorzeichen
	$\sqrt{\frac{19}{2}}\pi$	(14)	2	0,00003
	$3\pi$	(11)	2	0,00004
	$\sqrt{\frac{11}{2}}\pi$	(9)	1	0,00018
	$3\pi$	(11)	2	0,00004
				0,00029
$N$	Arg.	$2/\pi K_0$	Koeff.	Glieder mit positiven Vorzeichen
	$\frac{3}{\sqrt{2}}\pi$	(2)		0,00039
	$\sqrt{\frac{17}{2}}\pi$	(7)		0,00003
	$\sqrt{\frac{1}{6}}\pi$	(8)		0,00025
				0,00067

Daraus folgt:  $V'_2 = 0,001 (2).$

Ganz ähnlich, wie bei den andern oben behandelten Fällen, ersieht man, daß

$$V'_2 = \ln \frac{\left[ \sin \frac{2+5\sqrt{2}i}{6}\pi \sin \frac{2-5\sqrt{2}i}{6}\pi \sin \frac{-2+7\sqrt{2}i}{6}\pi \sin \frac{-2-7\sqrt{2}i}{6}\pi \right]^{\frac{1}{2}}}{\sin^2 \sqrt{2}\pi i},$$

oder

$$V''_2 = \ln \frac{\left( e^{\frac{5\sqrt{2}}{3}\pi} + e^{-\frac{5\sqrt{2}}{3}\pi} + 1 \right)^{\frac{1}{2}} \left( e^{\frac{7\sqrt{2}}{3}\pi} + e^{-\frac{7\sqrt{2}}{3}\pi} + 1 \right)^{\frac{1}{2}}}{e^{2\sqrt{2}\pi} + e^{-2\sqrt{2}\pi} - 2} = 0,000 (6)$$

ist.

Danach ist das elektrostatische Potential der 2. Schicht gleich

$$({}^{F''})U_2 = A 0,001 (8).$$

Das gesuchte Potential  $({}^{''F})U$  ist also

$$({}^{F''})U = ({}^{F'})U_1 + ({}^{F''})U_2 = -A 0,070 (2). \quad (26)$$

## 6. Das Selbstpotential $U^{(F'')}$ für die Stelle eines $F$ -Ions der zweit-tiefen, nur aus $F$ -Ionen bestehende Netzebene.

Dieses Potential ist direkt gegeben durch die Summe des Selbstpotentials  $U_1^{(F')}$  (2., 6) und des elektrostatischen Potentials  $({}^{F'})U$  (4., 18)

$$U^{(F'')} = U_1^{(F')} + ({}^{F'})U = A 1,808 (3). \quad (27)$$

# 7. Das elektrostatische Potential $^{(Ca)}U$ des Kristalls für die nächsten Stellen über der 111-Fläche, die bei einer gedachten Fortbildung des Kristallgitters durch $Ca$ -Ionen besetzt werden sollten.

Dieses Potential ist seinerseits gegeben durch die Summe der elektrostatischen Potentiale der 2., 3. usw. Schichten, gemäß 3. Es ergibt sich also nach (14)

$$^{(Ca)}U = U_2^{(Ca)} = -A \, 0,043 \, (3). \quad (28)$$

Die Zahlenwerte aller dieser Potentiale lassen sich natürlich beliebig genau angeben, in Abhängigkeit von der Genauigkeit der Werte der Hankelschen Funktion, die einem zur Verfügung stehen.

Hier möchte ich zum Vergleich noch die Selbstpotentiale für die Stelle eines  $F$ - bzw.  $Ca$ -Ions im Kristallinnern angeben. Das erste ist direkt aus (9) und (21), das zweite aus (15) und (28) zu erhalten:

$$\begin{aligned} U_F &= A \, 1,809 \, (5); \\ U_{Ca} &= -A \, 2,304 \, (7). \end{aligned}$$

Daraus läßt sich auch sofort die Gitterenergie in üblicher Weise berechnen. Sie ergibt sich so zu:

$$U = \frac{2(U_F + U_{Ca})e}{2} = -A \, e \, 4,114 \, (2) = -\frac{e^2}{a} \, 5,818 \, (3).$$

und ist vollkommen identisch bis zur letzten hier angegebenen Stelle mit dem von Emersleben<sup>1)</sup> berechneten Wert.

## Zusammenfassung.

In der vorliegenden Arbeit sind die Potentiale für einige Gitterpunkte der äußersten 111-Schicht des  $CaF_2$ -Gitters, so wie für einige Stellen über der Oktaederfläche berechnet worden. Hier seien diese Werte noch einmal zusammengestellt.

Das Selbstpotential  $U^{(F')}$  für die Stelle eines  $F$ -Ions der äußersten aus  $F$ -Ionen gebildeten 111-Netzebene ist

$$U^{(F')} = \frac{\sqrt{2}e}{a} \, 1,663 \, (8).$$

Das Selbstpotential  $U^{(Ca)}$  für die Stelle eines  $Ca$ -Ions der nächsten, nur aus  $Ca$ -Ionen bestehenden Netzebene, ist

$$U^{(Ca)} = -\frac{\sqrt{2}e}{a} \, 2,261 \, (4).$$

1) M. Born, Atomtheorie des festen Zustandes (1923) 746.



Das elektrostatische Potential  $^{(F')}U$  des Kristalls für die nächsten Stellen über der 111-Fläche, die bei einer gedachten Fortbildung des Kristallgitters durch  $F$ -Ionen besetzt werden müßten, ist

$$^{(F')}U = \frac{\sqrt{2}e}{a} 0,445 (7).$$

Das elektrostatische Potential  $^{(F'')}U$  des Kristalls für die Stellen über der 111-Fläche, die oberhalb eines  $F$ -Ions liegen, aber beim normalen Fortwachsen des Gitters unbesetzt bleiben, ist

$$^{(F'')}U = -\frac{\sqrt{2}e}{a} 0,070 (2).$$

Das Selbstpotential  $U^{(F'')}$  für die Stelle eines  $F$ -Ions der zweittieferen, nur aus  $F$ -Ionen bestehenden Netzebene, ist

$$U^{(F'')} = \frac{\sqrt{2}e}{a} 1,808 (3).$$

Das elektrostatische Potential  $^{(Ca)}U$  des Kristalls für die nächsten Stellen über der 111-Fläche, die bei einer gedachten Fortbildung des Kristallgitters durch  $Ca$ -Ionen besetzt werden müssen, ist

$$^{(Ca)}U = -\frac{\sqrt{2}l}{a} 0,043 (3).$$

Diese Arbeit ist auf Veranlassung von Herrn Prof. Dr. I. N. Stranski ausgeführt worden.

Mathematisches Institut der Universität Sofia.

Eingegangen am 19. Juli 1939.

## Notiz zur Arbeit von G. Bradistilov über die Berechnung elektrostatischer Potentiale im Fluoritgitter.

Von I. N. Stranski, Sofia.

Das in der vorangehenden Arbeit von Herrn Dr. G. Bradistilov mitgeteilte Verfahren erlaubt es, elektrostatische und Selbstpotentiale für Gitterpunkte an Kristalloberflächen des Fluorits genau zu berechnen. Die Bedeutung solcher Berechnungen liegt darin, daß sie es wahrscheinlich ermöglichen werden, die Probleme der Bildung der Fluoritkristalle zu lösen. Letztere mögen hier kurz erwähnt sein:

Der Fluorit zeigt bekanntlich eine vollkommene Spaltbarkeit einzig nach {111}. Das Oktaeder erscheint aber als Wachstumsform verhältnismäßig selten und dann meistens mit matten, oder gar derart vergrößerten Flächen, daß sie ein Feld von Treppenstufen von kleinen Würfeln darstellen. Die meist vorkommende Form ist der Würfel und nicht das Oktaeder. Eigenartig ist dabei noch das häufige Auftreten von Durchdringungszwillingen nach {111}, wobei dann die Würfelflächen in sehr charakteristischer Weise durch Vizinalflächen pyramidenartig gebrochen erscheinen<sup>1)</sup>.

Zur Erklärung dieses Tatbestandes gibt es vor allem zwei Möglichkeiten:

1. Die Wachstumsgeschwindigkeit der Würfelfläche wird durch Adsorption von fremden Molekeln derart herabgesetzt, daß sie kleiner als jene der Oktaederfläche ausfällt. Wir haben dann eine ganz ähnliche Erscheinung, wie sie beim Auskristallisieren von  $\text{NaCl}$  aus harnstoffhaltiger wässriger Lösung auftritt. Bekanntlich kristallisiert  $\text{NaCl}$  aus einer solchen Lösung nicht mehr als Würfel, sondern als Oktaeder.

2. Die Verhältnisse sind beim Wachstum des Fluoritkristalls aus endlich übersättigter Umgebung, welche keine die Vorgänge komplizierenden fremden Molekeln enthält, bereits derart, daß die Würfelfläche sich als langsamer wachsend als die Oktaederfläche erweist.

Die in der Arbeit von Bradistilov als Beispiel berechneten Potentiale geben bereits einen Anhalt für diese zweite Möglichkeit, insofern sie auf die Möglichkeit einer intermediären Struktur der sich anlagernden 111-Netzebene hinweisen, die sich von jener der Unterlage unterscheidet (so ergibt sich die Abtrennungsarbeit ( $\varphi_{Ca}$ ) eines  $\text{Ca}$ -Ions, angelagert über der 111-Fläche an einer normalen Stelle, kleiner als diese ( $\varphi'_{Ca}$ ) bei Anlagerung an einer nichtnormalen Stelle:  $\varphi_{Ca} = -^{(Ca)}U \cdot 2e < \varphi'_{Ca} = ^{(F'')}U \cdot 2e$ ). Daraus könnte sich dann unmittelbar auch eine einfache Erklärung für die eigenartigen Durchdringungszwillinge beim Fluorit ergeben.

Genaueres soll in einer späteren Arbeit mitgeteilt werden.

1) Vgl. z. B. W. Schmidt und E. Baier, Lehrbuch der Mineralogie, Berlin 1935, S. 304.

Physikalisch-chemisches Institut der Universität Sofia.

Eingegangen am 19. Juli 1939.

## Kristallographische Untersuchungen an Perchloraten der drei Basen:

1-Dimethylamino-6-hydroxy-dihydrocarvon (Base I),  
1-Hydroxy-6-dimethylamino-dihydrocarvon (Base II)  
und 6-Dimethylaminocarvon (Base III).

Von Otto Grütter, Basel.

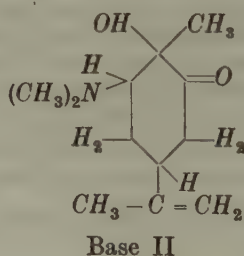
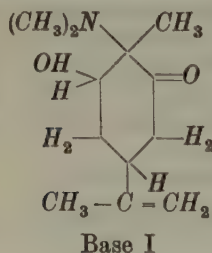
**Zusammenfassung:** Es werden die Perchlorate dreier vom Carvonoxyd abgeleiteten Basen (Basen I, II und III) nach ihrem kristallographischen und optischen Verhalten untersucht. Das Perchlorat I kristallisiert monoklin, Perchlorat II ebenfalls, besitzt aber eine hohe Pseudosymmetrie (pseudorhombisch bis pseudotetragonal). Das Perchlorat III ist rhombisch. Der Vergleich der durch die Untersuchung erhaltenen Daten scheint die auf Grund des chemischen Verhaltens vermutete, nähere Verwandtschaft der Base III mit der Base II zu bestätigen.

### Einleitung.

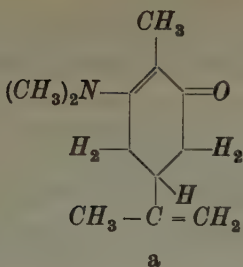
Die im folgenden beschriebenen Substanzen wurden von H. Rupe und H. Gysin<sup>1)</sup> im chemischen Institut der Universität Basel hergestellt. Es handelt sich um die Perchlorate der drei vom Carvonoxyd abzuleitenden Basen:

- a) 1-Methyl-4-dimethylamino-4-isopropenyl-cyclo-hexan-2-on-6-ol  
= 1-Dimethylamino-6-hydroxy-dihydrocarvon (Base I);
- b) 1-Methyl-4-isopropenyl-6-dimethylamino-cyclo-hexan-1-ol-2-on  
= 1-Hydroxy-6-dimethylamino-dihydrocarvon (Base II);
- c) 1-Methyl-4-isopropenyl-6-dimethylamino-cyclo-hexen-2,6-on  
= 6-Dimethylaminocarvon (Base III).

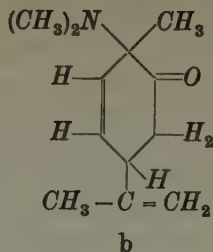
Diesen Basen kommen die folgenden Konstitutionsformeln zu:



1) H. Rupe und H. Gysin: Über tertiäre Amino-Alkohole und Enole aus Carvon. *Helv. Chim. Acta*, Vol. XXI, Fasc. VI, S. 1413—1432, 1938.



vielleicht  
aber auch



Base III

Für Base III scheint nach H. Rupe und H. Gysin die Formel a die wahrscheinlichere zu sein.

Die kristallographische Untersuchung der im allgemeinen ein gutes Kristallisationsvermögen zeigenden Perchlorate dieser Basen bezweckte nicht nur die Festlegung der kristallographischen Daten der drei Substanzen, sondern sie sollte womöglich auch Anhaltspunkte über die wechselseitigen Beziehungen in der chemischen Verwandtschaft der drei Basen, insbesondere im Hinblick auf die Gültigkeit der Formel a bzw. b der Base III ergeben.

Den Herren Prof. H. Rupe und Dr. H. Gysin sei für die Überlassung des interessanten Untersuchungsmaterials auch an dieser Stelle bestens gedankt, ebenso bin ich Herrn Prof. M. Reinhard, Basel, für die mannigfaltigen Ratschläge bei der Untersuchung und Auswertung der Ergebnisse sehr zu Dank verpflichtet.

### Methodisches.

Die Winkelmessungen wurden am Zweikreisgoniometer durchgeführt. Es ergaben sich bei ein- und derselben Substanz für einzelne Flächen oft erhebliche,  $\frac{1}{2}$ – $\frac{3}{4}^\circ$  betragende Abweichungen in den Werten der Positionswinkel. Diese Abweichungen sind nicht allein auf mangelhafte Beschaffenheit der Flächen (Korrosionserscheinungen, Vizinalflächen) und damit verbundene schlechte Lichtsignale am Goniometer zurückzuführen, sondern es scheint sich vielmehr um tatsächliche Abweichungen in den Winkeln zu handeln, da diese Kristallisationsprodukte eben keine Idealkristalle darstellen. Es kommt dies u. a. auch dadurch zum Ausdruck, daß die Flächen der Zone [010] oft bis  $\frac{1}{4}^\circ$  und mehr aus der Parallelstellung mit der Zonenachse abweichen. Da zudem einige wichtige Winkel der Substanzen I und II (z. B. Winkel  $\beta$  und einige Prismenwinkel) nur geringfügige, wenige Grade betragende Abweichungen von Winkeln zeigen, welche die Kristalle in höher symmetrische Kristall-



systeme verweisen würden, gestaltete sich die Auswertung der Meßresultate zur Ermittlung der Symmetrieklasse bei diesen Substanzen besonders schwierig.

Die Messung am Goniometer erfolgte durch Polarstellen nach den Kanten der Zone, nach welcher die Kristalle verlängert erscheinen. Die in den Winkeltabellen 1—3 angegebenen Mittelwerte der Positionswinkel entsprechen nicht den bei dieser Aufstellung gemessenen Winkeln, sondern es sind transformierte Werte für die auf Grund der Symmetrieverhältnisse gewonnene, definitive Aufstellung. Die obengenannten Abweichungen in den Winkelwerten von einem Kristall zum andern ließen es dabei meist als genügend erscheinen, die transformierten Werte auf graphischem Wege unter Anwendung eines Wulffschen Netzes von 20 cm Radius zu ermitteln.

Bei der optischen Untersuchung (Bestimmung der Brechungs-exponenten mittels der Einbettungsmethode) kamen am Refraktometer eingemessene Gemische von  $\alpha$ -Chlornaphthalin ( $n = 1,635$ ) und Maschinenöl ( $n = 1,496$ ) als Einbettungsmittel zur Anwendung, weil keine der Substanzen in diesen Flüssigkeiten löslich ist und diese Gemische durch große Konstanz der Konzentration bzw. der Brechungsindizes ausgezeichnet sind.

Alle drei Substanzen wurden der Prüfung auf Pyroelektrizität unterzogen. Sie ergab stets ein negatives Resultat. Zur Kontrolle der angewandten Methode (Bestäuben des nach vorheriger Erwärmung sich abkühlenden Kristalls mit Schwefel—Mennige-Pulver, das zur elektrischen Erregung durch ein Mousselinsieb geblasen wurde) wurden Parallelversuche mit Turmalinkristallen ausgeführt, die stets positiv verliefen.

## Die kristallographischen Daten der Perchlorate.

### 1. Das Perchlorat der Base I.

Kristallklasse: monoklin-sphenoidisch? (monoklin-prismatisch?)

$$a : b : c = 1,03_0 : 1 : 0,72_6; \quad \beta = 90^\circ 56'.$$

Winkeltabelle 1 (Positionswinkel  $\varphi$  und  $\varrho$ ).

	$\varphi$	$\varrho$		$\varphi$	$\varrho$
(001)	+ 90°	56'	(101)	— 90°	33° 59'
(101)	+ 90	34° 54	( $\bar{2}$ 01)	— 90	53 06
(201)	+ 90	54 03	( $\bar{3}$ 01)	— 90	67 31
(501)	+ 90	77 30	(130)	+ 17 56'	90
(100)	+ 90	90	(031)	+ 20	65 20
			( $\bar{1}$ 31)	— 16 40	65 55

Das Perchlorat der Base I liegt in feinnadeligen bis dünnstengeligen, farblos-durchsichtigen Kristallen vor. Die Größe der in der Regel nach der  $y$ -Achse gestreckten Kristalle beträgt meist nur wenige Millimeter. Vereinzelte Kristalle erreichen immerhin eine Länge von 15 Millimeter, bleiben in der Dicke aber stets unter einem Millimeter. Terminale Flächenbegrenzung ist äußerst selten zu beobachten und auch dann nur einigend vorhanden. Aus diesem Grunde konnte die Frage, ob neben der Digyre  $y$  auch noch eine Symmetrieebene vorliegt, nicht mit Sicherheit entschieden werden. In der Zone der Querspinakoide fehlen oft die parallelen Gegen-

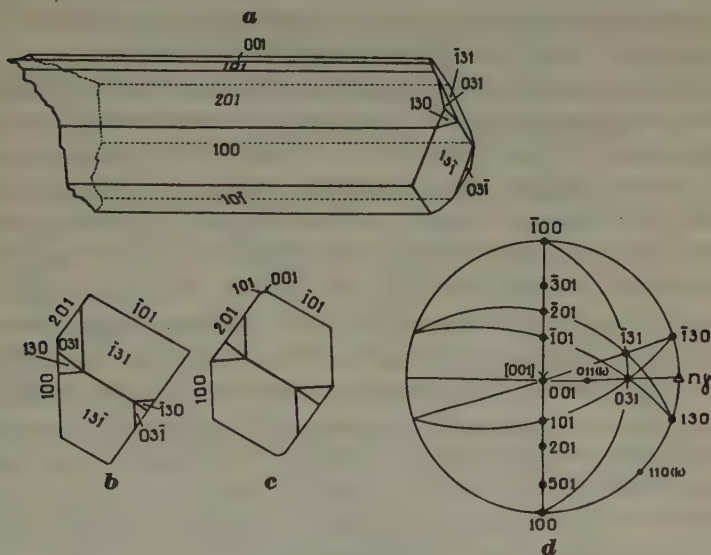


Fig. 1. Perchlorat I.

a Parallelperspektivisches Bild eines dünnstengeligen Kristalls (idealisiert);  
 b und c Kopfbilder vom rechten Kristallende, b verzerrt, c idealisiert;  
 d Stereographische Projektion der Flächenpole und der stumpfen Mittellinie  $n$ .  
 ( $k$  = konstruierte Flächenpole).

flächen. An vier zur Messung geeigneten Kristallen wurden in dieser Zone die folgenden Flächen eingemessen, die in der stereographischen Projektion Fig. 1 d vollzählig, in den Fig. 1 a bis 1 c dagegen aus zeichnerischen Gründen nur teilweise dargestellt wurden<sup>1)</sup>:

(001) 1 mal, ohne Gegenfläche, sehr schmal, mit guten aber lichtschwachen Signalen,

1) Beim Zeichnen der parallelperspektivischen Bilder hat das von A. Rittmann konstruierte Nomogramm (S. M. P. Mitt. Bd IX. Heft 1. 1929) gute, rasch zum Ziele führende Dienste erwiesen.

- (101) 3 mal, stets mit Gegenfläche, schmal, meist gute Signale,  
 (201) 4 mal, Gegenfläche 3 mal, breit, mit guten Signalen,  
 (501) 1 mal, ohne Gegenfläche, sehr schmal, mit schlechtem Signal,  
 (100) 3 mal, Gegenfläche stets fehlend, meist breit, mit guten Signalen,  
 (101) 3 mal, stets mit Gegenfläche, breit, mit meist guten Reflexen,  
 (201) 3 mal, stets mit Gegenfläche, breit, mit guten Reflexen,  
 (301) 1 mal, ohne Gegenfläche, mit gutem Signal.

Die Formen  $\{430\}$ ,  $\{031\}$  und  $\{131\}$  konnten nur an einem Kristall eingemessen werden. Ihre relativen Größenverhältnisse sind aus Fig. 1 a bis 1 c ersichtlich;  $\{131\}$  lieferte infolge Korrosion sehr schlechte Reflexe.

Es konnte keine Spaltbarkeit nachgewiesen werden.

Die stereographische Projektion Fig. 1 d zeigt, daß die Kristalle gewisse Anklänge an rhombische Symmetrie erkennen lassen, indem die Querpinkoide  $\{101\}$  und  $\{201\}$  bzw.  $\{101\}$  und  $\{201\}$  ziemlich symmetrisch zu einer parallel (100) verlaufenden Pseudosymmetrieebene angeordnet sind. Dagegen kommt die Zugehörigkeit zu einem geringer symmetrischen Kristallsystem durch das Auftreten der höchst unsymmetrisch verteilten Flächen (501) und (301) deutlich zum Ausdruck.

Optisches: In Präparaten des durch Auskristallisation aus der Mutterlauge erhaltenen Kristallpulvers herrschen stäbchenförmige Kriställchen gegenüber mehr isometrisch geformten vor. Die Stengelchen besitzen gerade Auslöschung und der optische Charakter der Hauptzone ist stets positiv; d. h.  $n_y$  liegt stets parallel der Stengelrichtung, welche der  $y$ -Achse entspricht. In Richtungen senkrecht zur  $y$ -Achse ist bald das Bild der negativen, spitzen Mittellinie mit ziemlich großem Achsenwinkel, bald auch die Normale zur optischen Achsenebene zu beobachten. Die genaue Lage der optischen Achsenebene konnte jedoch mangels einer geeigneten Spaltbarkeit nicht eindeutig ermittelt werden. An den mehr isometrischen Blättchen ist oft der sehr schiefe Austritt einer optischen Achse festzustellen. Die Dispersion  $v > \rho$  ist stark. Durch Zwillingbildung wird bei den isometrischen Blättchen häufig auch der Austritt der spitzen Mittellinie eines optisch zweiachsigen, negativen Kristalls mit kleinem Achsenwinkel vorgetäuscht. Die Bestimmung der Brechungs-exponenten ergab für weißes Licht die folgenden Werte:

$n_\alpha = 1,513$ ,  $n_\beta = 1,528$  und  $n_\gamma = 1,536$ , daraus folgt die maximale Doppelbrechung  $n_\gamma - n_\alpha = 0,023$  und durch Berechnung der optische Achsenwinkel  $2V$  (um  $n_\alpha$ ) =  $72^\circ 18'$ .

Die Prüfung auf Pyroelektrizität ergab, wie bereits erwähnt, negative Resultate. Die Frage nach der Polarität der  $y$ -Achse bzw. die

Zugehörigkeit der Kristalle zur sphenoidischen Klasse, konnte daher auch auf diesem Wege nicht sicher entschieden werden. Da die wässrige Lösung nach den Messungen von H. Rupe und H. Gysin (l. c. S. 1419) optisch aktiv ist und ein Drehungsvermögen von  $[\alpha]_D = -12,78^\circ$  besitzt, dürfte nach dem Pasteurschen Gesetz, welches besagt, daß Molekelarten, die in Lösungen oder Schmelzen optisch aktiv sind, im allgemeinen in Klassen kristallisieren, die enantiomorphe Formen zulassen, die Zugehörigkeit zur sphenoidischen Klasse sehr wahrscheinlich sein. Dafür spricht auch der in Fig. 1a dargestellte Habitus der Kristalle.

## 2. Das Perchlorat der Base II.

Kristallklasse: monoklin-sphenoidisch? (monoklin-prismatisch?)

$$a : b : c = 0,89_3 : 1 : 0,87_7; \quad \beta = 91^\circ 50'.$$

Winkeltabelle 2 (Positionswinkel  $\varphi$  und  $\varrho$ ).

	$\varphi$	$\varrho$		$\varphi$	$\varrho$
001	+ 90°	1° 51'	121	+ 30°	64°
100	+ 90	90	121	+ 150	64
110	+ 131 45'	90	121	- 28 30'	63 15'
110	- 131 45	90	121	- 151 30	63 15
011	2	41 45			

Dieser Körper liefert ebenfalls farblos-durchsichtige, zum Teil recht gut ausgebildete Kristalle, die meist nach der  $y$ -Achse kurzsäuligen Habitus besitzen, gelegentlich aber auch nach dem Basispinakoid oder dem aufrechten Querspinakoid dicktafelig entwickelt sind. Einzelne gute Kristalle sind bis 10 mm lang und etwa 5 mm dick. Die Kristalle sind in der Regel nur an einem Pol von Endflächen begrenzt. Vereinzelt an beiden Polen mit Endflächen versehene Kristalle zeigen den in Fig. 2a gezeichneten ausgesprochen hemimorphen Habitus, der dadurch zustande kommt, daß der Entwicklung eines Vertikal-»sphenoids« am einen Pol, das Auftreten eines Längs-»sphenoids« am andern Pol entspricht. Die Kopfbilder Fig. 2b und 2c veranschaulichen diese unterschiedliche Flächenverteilung und -entwicklung an den beiden Polen der  $y$ -Achse. In einem einzelnen Fall (Kristall Nr. 7) zeigte es sich, daß an ein- und demselben Pol auch gleichzeitig Vertikal- und Längsformen auftreten können, die sich symmetrisch zur Ebene (010) am andern Pol wiederholen. Es könnte dies — sofern es sich nicht um eine Erhöhung der Symmetrie infolge von Zwillingsbildung handelt — dafür sprechen, daß der Körper in der monoklin-prismatischen Klasse kristallisiert. Dem steht jedoch entgegen,



daß die wässrige Lösung auch dieser Substanz optisch aktiv ist:  $[\alpha]_D = +9,86^\circ$  (H. Rupe und H. Gysin, l. c. S. 1422), wie auch im übrigen der Habitus der Kristalle ausgesprochen hemimorph ist. Immerhin ergab die Durchmusterung des zur Verfügung stehenden Materials keine Anhaltspunkte über das Vorliegen von *r*- und *l*-Formen.

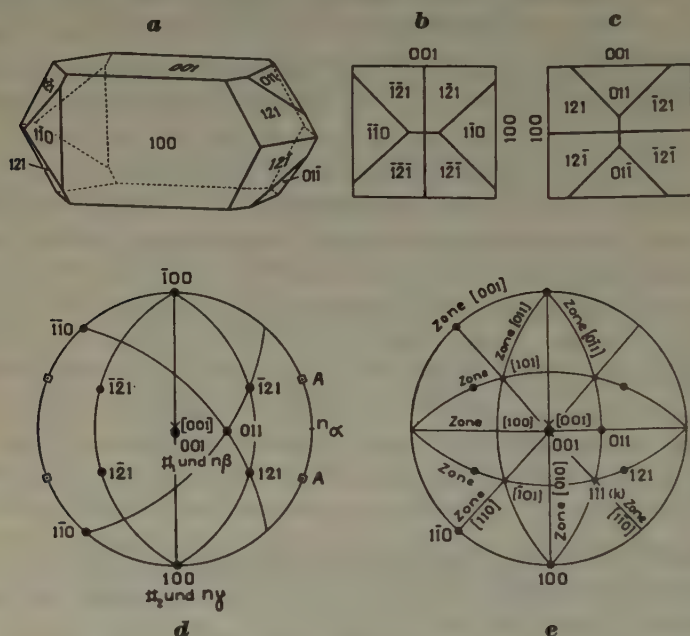


Fig. 2. Perchlorat II.

- a Parallelperspektivisches Bild eines beidendig ausgebildeten Kristalls (idealisiert).  
 b und c Kopfbilder vom linken und rechten Kristallende (idealisiert).  
 d Stereographische Projektion der Flächenpole, Spaltflächen und Optik des Ideal-kristalls;  
 e Stereographische Projektion zur Diskussion der Symmetrieverhältnisse (*k* = konstruierte Flächenpole).

An acht eingemessenen, einendigen Individuen wurden die folgenden Flächen beobachtet:

- (001) stets mit Gegenfläche, breit und gute Signale liefernd,  
 (100) stets mit Gegenfläche, breit, infolge Korrosion meist wenig gute Signale liefernd.

Unter den Endflächen sind (110) und  $\bar{1}\bar{1}0$  bzw. (011) und (01 $\bar{1}$ ) als ziemlich große, drei bis fünfeckige Flächen mit wechselnd guten Signalen

entwickelt. Dazu treten noch die allgemeinen Formen  $\{121\}$ ,  $\{\bar{1}21\}$ ,  $\{1\bar{2}1\}$  und  $\{\bar{1}\bar{2}1\}$ ;  $(121)$  und  $(\bar{1}2\bar{1})$  sind relativ große, meist fünfeckig begrenzte Flächen  $(\bar{1}21)$  und  $(1\bar{2}\bar{1})$  dagegen meist klein und von dreieckförmiger Gestalt.

Es konnten zwei nach Grad und Lage verschiedene Spaltbarkeiten eindeutig festgestellt werden. Eine sehr gute Spaltbarkeit verläuft nach  $(001)$ , eine etwas weniger gute nach  $(100)$ . Überdies dürften noch weitere, unvollkommenere Spaltbarkeiten vorhanden sein, da beim Pulverisieren oft auch Blättchen entstehen, die im Konoskop entweder durch den Austritt der spitzen Mittellinie oder durch den sehr schiefen Austritt einer optischen Achse gekennzeichnet sind. Bei der ersten muß es sich nach der Lage der Indikatrix (siehe unten: Optisches) um die Fläche  $(010)$  handeln, bei der zweiten mutmaßlich um eine Spaltbarkeit nach der Fläche  $(110)$ .

An den Kristallen des Perchlorats der Base II tritt die Annäherung an höher symmetrische Kristallsysteme besonders deutlich hervor. In erster Annäherung ist die Substanz ausgesprochen pseudorhombisch, da den drei kristallographischen Hauptachsen mit geringfügigen Abweichungen der Charakter von Digyren zukommt. Eine tetragonale Pseudosymmetrie kommt dadurch zustande, daß der nur wenig von  $90^\circ$  abweichende Winkel  $\beta$  und sein Komplementärwinkel von den Zonenkreisen  $[011]$  und  $[\bar{0}1\bar{1}]$  angenähert halbiert werden. Dadurch bilden diese beiden in Fig. 2e dargestellten Zonenkreise, in denen die Flächen  $(\bar{1}21)$  und  $(121)$  bzw.  $(121)$  und  $(1\bar{2}\bar{1})$ , sowie die konstruierten Pole der Flächen  $(\bar{1}\bar{1}1)$  und  $(111)$ , bzw.  $(111)$  und  $(1\bar{1}\bar{1})$  liegen, ihrerseits einen Winkel von  $90^\circ$ . Im Achsenverhältnis kommt diese pseudotetragonale Symmetrie in der großen Annäherung der Werte von  $a$  und  $c$  zum Ausdruck, wobei für die tetragonale Aufstellung die  $y$ -Achse in die Stellung der  $z$ -Achse zu transformieren wäre.

Der hohe Grad von Pseudosymmetrie, der dem Bauplan dieser Kristalle zugrunde liegt, zeigt sich auch darin, daß die Symmetriefigur in Fig. 2e — in welcher die Zonenkreise  $[001]$ ,  $[010]$ ,  $[100]$ ,  $[110]$ ,  $[1\bar{1}0]$ ,  $[\bar{1}01]$ ,  $[011]$  und  $[0\bar{1}\bar{1}]$ , d. h. die Zonen der Formen mit einfachsten Indizes dargestellt sind — weitgehend derjenigen des kubischen Systems gleicht.

Optisches: An Spaltblättchen nach  $(100)$  und  $(001)$  konnte die Lage der optischen Achsenebene eindeutig festgestellt werden. Sie liegt parallel  $(001)$  und es bedeutet auch dies, da  $(001)$  nur wenig aus der Senkrechstellung zur  $z$ -Achse abweicht, eine große Annäherung an das Verhalten



Die Flächen, welche ein- und derselben einfachen Form angehören, sind oft verschieden groß ausgebildet und die Kristalle daher oft verzerrt (vgl. auch Rupe und Gysin, Phot. 3, S. 1423). Die Kristalle erreichen eine Größe von etwa 3 mm. Zur Messung standen nur zwei Kristalle zur Verfügung, sie lieferten aber gut übereinstimmende, nur wenige Minuten voneinander abweichende Werte. Die Messungen konnten nur an einem Kristallende durchgeführt werden. Die Symmetrie der Winkel- und Flächenverteilung ist eindeutig rhombisch (Fig. 3c und 3d). Da allgemeine Formen fehlen und andere Bestimmungsmethoden (pyroelektrische Untersuchung, Festlegung der Flächensymmetrie durch Ätzfiguren) versagten, ist die Bestimmung der Klassenzugehörigkeit innerhalb des rhombischen Systems auf kristallographischem Wege nicht möglich. Dagegen ist auch hier die wässrige Lösung ziemlich stark optisch aktiv  $[\alpha]_D = -40,1^\circ$  (H. Rupe und H. Gysin, S. 1423), was für die Zugehörigkeit zur hemiedrischen Klasse des rhombischen Systems (= bisphenoidische Klasse) spricht.

Es sind zwei Spaltbarkeiten vorhanden, eine sehr gute nach (100) und eine gute nach (110). (110) tritt jedoch als Begrenzungsfläche nicht auf.

Optisches: Die Substanz ist optisch-zweiachsig positiv mit sehr großem Achsenwinkel ( $2V$  berechnet =  $85\frac{1}{2}^\circ$ ). Auf Spaltblättchen nach (100) zeigt sich im Konoskop die Mittellinie um  $n_z$  (spitz), auf solchen nach (110) der nahezu zentrierte Austritt einer optischen Achse. Die Dispersion ist schwach  $v > \rho$ . Die Bestimmung der Brechungsindizes ergab für weißes Licht folgende Werte:

$$n_\alpha = 1,507, \quad n_\beta = 1,536 \quad \text{und} \quad n_\gamma = 1,570,$$

die maximale Doppelbrechung beträgt somit 0,063.

### Die kristallographischen und chemischen Beziehungen der drei Perchlorate.

Von den drei Perchloraten sind das Perchlorat I und II vor allem dadurch interessant, daß sie — obwohl dem monoklinen System angehörend — eine mehr oder minder ausgesprochene Annäherung an höher symmetrische Kristallsysteme aufweisen. Dies tritt bei Perchlorat II besonders ausgeprägt in Erscheinung. Durch diese deutliche Pseudosymmetrie kommt das Perchlorat II dem Perchlorat III sehr nahe zu stehen, eine Annäherung, die sich — wie die folgende Zusammenstellung zeigt (siehe Seite 58) — auch in andern kristallographischen Daten wiederfindet.



Vergleichende Zusammenstellung der Ergebnisse der  
kristallographischen Untersuchung.

	Perchlorat I	Perchlorat II	Perchlorat III
Kristallsystem	monoklin	monoklin	rhombisch
Pseudosymmetrie	schwach rhombisch	rhombisch bis tetragonal	—
Kristallhabitus	nadelig bis dünnstengelig	kurzsäulig; hemimorph	kurzsäulig bis verzerrt
$a : b : c$	1,03 <sub>0</sub> : 1 : 0,72 <sub>6</sub>	0,89 <sub>3</sub> : 1 : 0,87 <sub>7</sub>	0,78 <sub>5</sub> : 1 : 0,59 <sub>6</sub>
Winkel $\beta$	90° 56'	91° 50'	90°
Spalt- bar- keit	vollk.	—	100
	gut	—	110
	schlecht	010 ev. auch 110	—
	total	4	2
Lage der opt. Achsenebene	$\perp$ (010), genaue Lage nicht best. $n_y \parallel y$ -Achse	$\perp$ (010) // (001) $n_x \parallel y$ -Achse	$\perp$ (010) // (001) $n_x \parallel y$ -Achse
opt. Charakter und $2V$	negativ 72° 18'	negativ 39°	positiv 85½°
Dispersion	$v > e$ stark		$v > e$ schwach
$n_y - n_x$	0,023	0,018	0,063

Perchlorat II und III neigen beide zur Ausbildung kurzsäuliger Kristalle, im Gegensatz zu Perchlorat I, das ausgesprochen dünnstengeligen Habitus aufweist. Werden die Kristalle des Perchlorats III auf Grund der äußeren Gesamtform, der vorhandenen Spaltbarkeiten und der Lage der optischen Achsenebene in eine möglichst korrespondierende Aufstellung mit den Kristallen der beiden andern Perchlorate gebracht, so erreichen in den Achsenverhältnissen von Perchlorat II und III die Abschnitte der Grundformen auf der  $y$ -Achse stets die größten Werte ( $b = 1 > a$  und  $c$ ).

Im Winkel  $\beta$  zeigt das Perchlorat I scheinbar eine größere Annäherung an das Perchlorat III als das Perchlorat II. Die Wahl der Fläche (001) ist jedoch eine rein willkürliche, da für monokline Kristalle nur die Stellung der vorhandenen Digyre als  $y$ -Achse festgelegt ist. Zudem ist im übrigen der Habitus der Kristalle des Perchlorats I ausgesprochen monoklin.

Bei den Perchloraten II und III liegt  $n_x$  parallel der Digyre  $y$ , während bei Perchlorat I  $n_y$  mit dieser Drehachse zusammenfällt.

Wesentliche Unterschiede zwischen den Perchloraten II und III bestehen u. a. im optischen Charakter, in der Größe des Achsenwinkels und in der maximalen Doppelbrechung. Diese Unterschiede sind immerhin leicht verständlich; sind es doch gerade die optischen Eigenschaften, die schon bei geringfügiger Änderung des Kristallgebäudes stark verändert werden, wie dies z. B. auch bei isomorphen Reihen deutlich in Erscheinung tritt.

Im großen und ganzen scheint auch die kristallographische Untersuchung der drei Perchlorate den auf Grund des chemischen Verhaltens von H. Rupe und H. Gysin vermuteten Zusammenhang in der Konstitution der Basen II und III bzw. die Gültigkeit der Formel IIIa (S. 49) für die Konstitution der Base III zu bestätigen.

Mineralogisch-petrographisches Institut der Universität Basel.

Eingegangen am 8. Juli 1939.

---

# The Crystal Structure of Succinic Acid $\text{COOH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH}^{(1)}$ .

By H. J. Verweel(†) and C. H. MacGillavry, Amsterdam.

Compared with the large number of complete X-ray analyses of aromatic substances the crystal structure of only few aliphatic substances is accurately known. In view of the recent analyses of ammonium oxalate monohydrate<sup>2)</sup> and oxalic acid dihydrate<sup>3)</sup> it seemed worth while to investigate the structure of another dibasic acid of the aliphatic series. Succinic acid was chosen for its comparatively simple molecule and because good crystals are easily available. Several years ago, a study of the crystal structure of this substance was made by K. Yardley<sup>4)</sup>; the cell dimensions were given and an atomic arrangement was proposed. This arrangement is, however, not confirmed by the present investigation.

Cell dimensions; crystallographic properties. Succinic acid crystallizes in the monoclinic holohedral class. Two different sets of axial ratios are given in the literature:

$$\begin{array}{ll} 1. a:b:c = 0.5688:1:0.6195 & \beta = 91^\circ 20' \\ 2. a:b:c = 0.5747:1:0.8581 & \beta = 133^\circ 37'. \end{array}$$

As Miss Yardley remarks, the *a*- and *b*-axis are the same in both sets, while the *c*-axis of the second set corresponds with  $[\bar{1}01]$  in the first. Miss Yardley, using the first set, found  $a = 5.06$ ,  $b = 8.90$ ,  $c = 5.52$ ,  $\beta = 91^\circ 20'$ ; following a paper by Dupré la Tour<sup>5)</sup>, we prefer the second system of coordinates because the thus chosen *c*-axis has certain outstanding physical properties:

a) (010) is a perfect cleavage plane; there is a less perfect cleavage parallel to (110): the *c*-axis is a direction of fibre cleavage.

b) Succinic acid is very highly birefringent, the direction of the largest index of refraction coinciding almost exactly with the *c*-axis of the second set (cf. Groth, Chem. Krystallographie).

We found the following cell dimensions

$$a = 5.10 \quad b = 8.88 \quad c = 7.61 \text{ \AA} \quad \beta = 133^\circ 37',$$

in good agreement with those found by Dupré la Tour and the above mentioned data of Miss Yardley.

1) A preliminary account was given in Nature **142** (1938) 461.

2) St. B. Hendricks and M. E. Jefferson, J. chem. Phys. **4** (1936) 402.

3) J. M. Robertson, J. chem. Soc. London (1936) 1817.

4) K. Yardley, Proc. Roy. Soc. London **105** A (1924) 451.

5) F. Dupré la Tour, Ann. physique **18** (1932) 499.

Space group. On rotation and oscillation diagrams with  $\text{CrK}$  and  $\text{CuK}$  radiation the following halvings were observed:

1.  $0k0$  with  $k$  odd: the  $b$ -axis is a binary screw axis.

2.  $h0l$  with  $h$  odd:  $(010)$  is a gliding plane with translation  $1/2 a$ . The latter halvings are not in agreement with the results of Miss Yardley who mentioned several reflections forbidden according to 2. However, on close inspection we failed to find any trace of the reflections  $h0l$  with  $h$  odd, so that we consider these halvings as well established. This discrepancy is probably due to the use of a too long slit in Miss Yardley's spectroscopic measurements, which permitted strong first layer lines to overlap into the central zone<sup>1</sup>). Since we are thus led to another space group, viz.  $C_{2h}^5 - P2_1/a$  instead of  $C_{2h}^2 - P2_1/m$  found by Yardley, our subsequent conclusions as to the structure are quite different.

Orientation of the molecule. The symmetry elements of  $P2_1/a$  lead to a fourfold general position

$$xyz; \quad \bar{x}\bar{y}\bar{z}; \quad \frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, z; \quad \frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + y, \bar{z}.$$

As there are only two molecules in the cell, the molecule itself must contain one of the symmetry elements. This must be the symmetry centre, since the screw axis or the glide plane can not lead to a structure of discrete molecules. Accordingly, we have to find the positions of two C-atoms and two O-atoms.

Comparing the length of the  $c$ -axis, 7.61 Å, to that of the homologous acids  $C_6$  and  $C_8$ —10.08 and 12.58 Å respectively—, Dupré la Tour remarks that the increment per  $2\text{CH}_2$  is what would be expected for the increment along a normal zig-zag chain of carbon atoms— $2 \cdot 1.54 \cdot \sin \frac{1}{2} (109^\circ 28') = 2.52$  Å—. This, and the fact that  $\frac{1}{2} ab \sin \beta = 16.4 \text{ Å}^2$  is a normal value for the cross section of a carbon chain, lead him to suppose that the molecules are arranged with the chain axis parallel to the  $c$ -axis. The optical properties and the fibre cleavage mentioned above agree with this view. Choosing the centre of one molecule in the symmetry centrum at the origin, the  $x$ - and  $y$ -parameters must then be all relatively small, giving in  $[001]$ -projection a concentration of electron density around 00 and  $\frac{1}{2}\frac{1}{2}$ . To test this point, a Patterson synthesis of this projection was made. The intensities were estimated on two complete sets of oscillation diagrams around  $[001]$  with  $\text{CuK}$  radiation. The time of exposure of one set was about four times that of the second set; in this way it was possible to cover the whole intensity range. The estimates were made visually with the help of intensity scales, by two persons

1) Private communication of Mrs. Lonsdale (née Yardley).



independently. The averaged values were corrected for Lorentz and polarisation factors.—No correction was made for absorption, since the absorption factor for the calculated  $\mu R \approx 0.50$  ranges between 0.44 and 0.49, and this difference is inside the error limit of our intensity values. Irregular absorption was prevented by reducing the crystal to cylindrical shape. —

The result of the Patterson synthesis is shown in Fig. 1. The central peak is seen to be drawn out into a relatively narrow and short

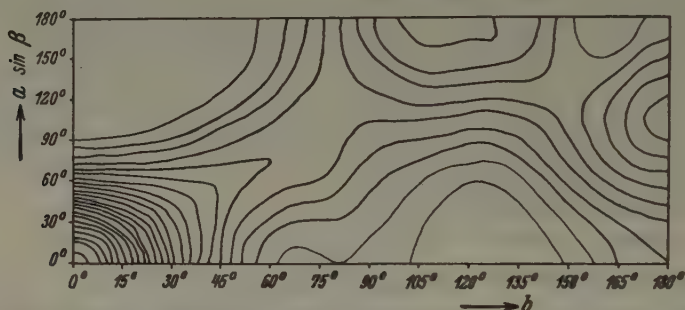


Fig. 1. Succinic acid, Patterson projection along the  $c$ -axis. Contour lines on arbitrary scale.

ridge. This confirms our view that the carbon chain lies along the  $c$ -axis and shows, moreover, that

- a) the molecule is approximately flat;
- b) the plane of the molecule includes an angle of about  $30^\circ$  with the plane (100), this being the angle between the direction of the ridge and the  $b$ -axis in the Patterson projection.

The group of maxima round the middle of the projection can be interpreted as being due to the distances between the molecule at 00 and that at  $\frac{1}{2}\frac{1}{2}$ .

Since in this projection, along the length of the molecule, there are many overlapping distances, it is not possible to derive further information from the Patterson projection. To proceed further, a molecule model was constructed (Fig. 2) with "normal" aliphatic distances  $C-C = 1.54 \text{ \AA}$  and tetrahedral angles in the  $C$ -chain while  $C-O$  was taken  $1.28 \text{ \AA}$ —average distance in the  $CO_2$ -group of oxalic acid dihydrate—and the angles of the carboxylic group  $\approx 120^\circ$ . This model was fitted into the plane found by the Patterson synthesis to be the plane of the molecule, in such a way that  $O$ -atoms belonging to different molecules do not come closer than about  $2.6 \text{ \AA}$ . There are several possible ways; some arrange-

ments are shown in Fig. 2. Of these, only the configurations with the O atoms close to the  $c$ -axis can give a considerable 040 reflection, which is observed to be strong. This condition leaves the choice between configurations  $a$  and  $b$ , which—being each others mirror image—differ

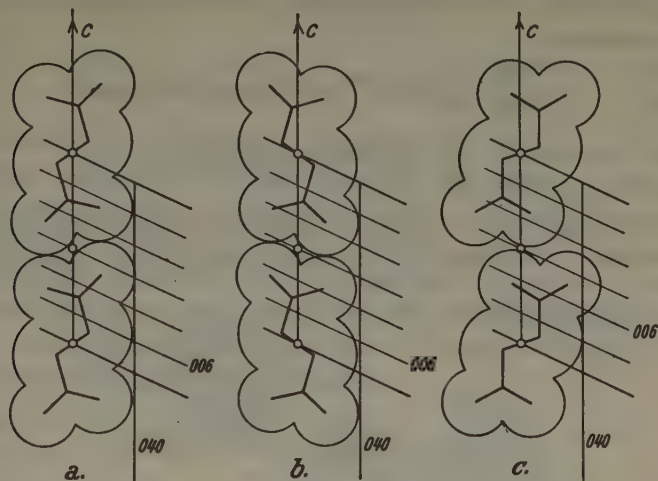


Fig. 2. Different possibilities of fitting the molecules at 000 and 001 into the plane deduced from Fig. 1. Only  $a$  gives rise to strong 040 and 006, weak 003 reflections, as may be seen from the position of the atoms between the traces of these reflection planes.

only in  $z$ -coordinates. The intensities of  $00l$  reflections, notably 006 extremely strong, 003 absent — decide in favour of configuration  $a$ , as is apparent from Fig. 2.

Precision of the parameters. This configuration, which can still be turned over several degrees without coming into conflict with intermolecular distances, was tested against the intensities  $(hk0)$ ,  $(h0k)$  and  $(0kl)$ . By trial and error method a reasonable agreement between calculated and observed intensities was obtained with the parameters

	$x$	$y$	$z$		$x$	$y$	$z$
$C_1$	0.03	0.04	0.28	$O_1$	-0.12	-0.08	0.25
$C_2$	0.07	0.07	0.09	$O_2$	0.18	0.14	0.45

Further precision of the parameters was obtained by the Fourier method. As the molecule is stretched along the  $c$ -axis, the atoms will overlap in  $[001]$  projection. A Fourier synthesis of the  $[100]$  projection which promised good resolution of all atoms was first carried out. The

intensities ( $0kl$ ) were estimated on oscillation diagrams with  $CuK\alpha$  radiation. As the intensities had not fallen off completely at  $\theta = 90^\circ$ , a Sauter diagram was made with  $MoK$  radiation; this showed, however, only one reflection of appreciable intensity outside the range of  $\lambda_{Cu}$ .—The contribution of the corresponding  $S$  term was taken into account.—The summation

$$\rho \sim \sum_0^\infty k \sum_0^\infty l S_{0kl}^{k=\text{even}} \cos 2\pi k y/b \cos 2\pi l z/c \\ - \sum_0^\infty k \sum_0^\infty l S_{0kl}^{k=\text{odd}} \sin 2\pi k y/b \sin 2\pi l z/c$$

was carried out from  $-\frac{1}{4}b$  to  $+\frac{1}{4}b$  and from 0 to  $\frac{1}{2}c$  at intervals of  $1/48$  of the axes. As a result of the summation, a few structure factors

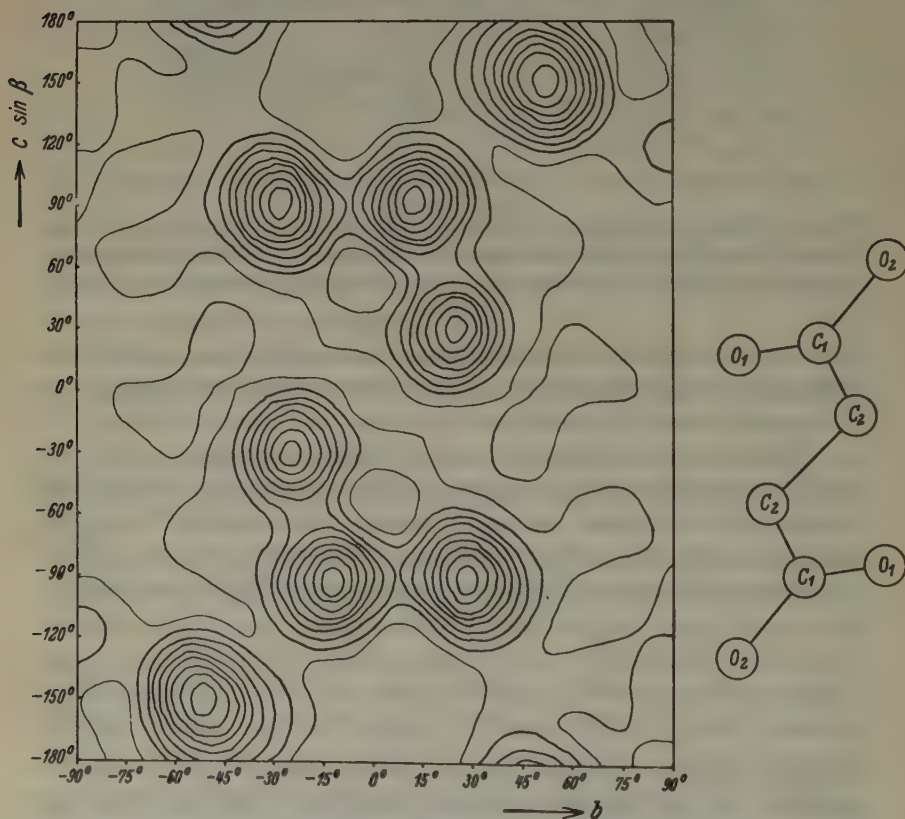


Fig. 3. Succinic acid projected along the  $a$ -axis. Left: electron (contour lines arbitrary) density map; right: schematic drawing.

changed their sign; the procedure was therefore repeated. The map obtained by the final Fourier synthesis is shown in Fig. 3. It is seen that all atoms are perfectly resolved, permitting the  $y$ - and  $z$ -parameters to be determined at

	$y$	$z$		$y$	$z$
$C_1$	0.036	0.258	$O_1$	-0.080	0.253
$C_2$	0.067	0.082	$O_2$	0.142	0.422

To refine the  $x$ -parameters, a double Fourier synthesis of the  $b$ -axis projection was made. However, owing to the extreme brittleness of the crystals and their small extension in the direction of the  $b$ -axis, it proved to be extremely difficult to reduce a crystal to a more or less cylindrical shape around this axis. Accordingly, as the result of irregular absorption the intensity ratios found with different samples differed widely. The outcome of this synthesis is therefore much less reliable than that given in Fig. 3. The summation

$$\rho \sim \sum_{-\infty}^{+\infty} h \sum_0^{\infty} l S_{h0l} \cos 2\pi (h x/a + l z/c),$$

was carried out from  $-\frac{1}{4}a$  to  $+\frac{1}{4}a$  at intervals of  $1/24$ , and from 0 to  $\frac{1}{2}c$  at intervals of  $1/48$ . The resolution is less good (Fig. 4) than in the  $a$ -projection, as could already be expected from the rather small angle—about  $30^\circ$ —between the plane of the molecule and the  $b$ -axis. Nevertheless, the positions of  $C_2$ ,  $O_1$  and  $O_2$  are well defined:

	$x$	$z$
$C_2$	0.053	0.081
$O_1$	-0.133	0.253
$O_2$	0.183	0.433

Notwithstanding the uncertainties mentioned above, the agreement of the  $z$ -parameters of at least  $C_2$  and  $O_1$  with those derived from the  $a$ -axis projection is excellent so that the position of these atoms can be considered as fixed.  $C_1$

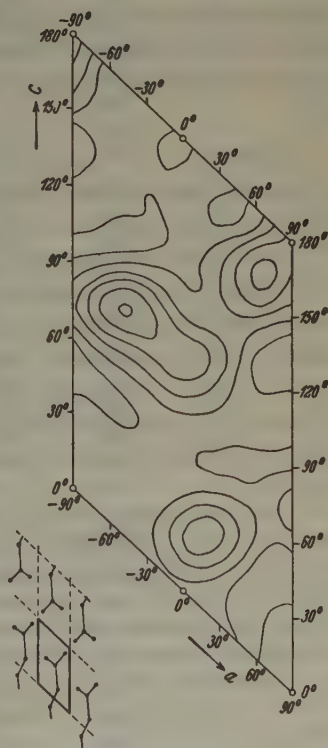


Fig. 4. Succinic acid projected along the  $b$ -axis.



has unfortunately merged into the maximum of  $O_1$  so that no value of its  $x$ -parameter could be obtained in this way. However, the steep falling off of this maximum on the right hand side shows that the maximum value of  $x_{C_1}$  must be about 0.02; the corresponding  $z$  value on the ridge connecting  $C_1$  and  $O_1$ , 0.26, is in perfect agreement with the value found for  $z_{C_1}$  in the  $a$ -axis projection. The final choice of parameter values for  $C_1$  and  $O_2$  was made by testing the intensities of the three projections  $h k 0$ ,  $h 0 k$  and  $0 k l$ . It is found that the  $x$ - and  $z$ -parameters for  $O_2$ , derived from Fig. 4, are too high, whereas the  $z_{O_1}$  value from Fig. 3 fits well.

The finally adopted parameters are

	$x$	$y$	$z$		$x$	$y$	$z$
$C_1$	0.021	0.036	0.258	$O_1$	-0.133	-0.080	0.253
$C_2$	0.056	0.067	0.081	$O_2$	0.167	0.142	0.422

The error limit may be about 0.003 for the  $y$ - and  $z$ -, 0.006 for the  $x$ -parameters. In table I the  $S$  values calculated with these parameters are compared with the experimental values; the agreement is seen to be good<sup>1</sup>).

Discussion of the structure. In Fig. 5 the interatomic distances and valency angles of succinic acid are compared with those of the oxalic acid molecule as found in the crystal structure of its dihydrate.

The dimensions and angles of the carboxylic group are seen to be very similar in both molecules. On the other hand, the  $C-C$  distances show a striking difference: Those in succinic acid, though somewhat smaller than the generally accepted aliphatic bond length 1.54 Å (in diamond), agree excellently with the values 1.50 in pentaerythritol<sup>2</sup>) and 1.52 Å in pentaerythritol tetra-acetate<sup>3</sup>), while 1.52 Å was also found in a trial analysis of paraffin<sup>4</sup>). Therefore, the  $C-C$  bonds may

1) In the calculation the atomic scattering factors given by Robertson (Proc. Roy. Soc. A 150 (1935) 410) were used; the arbitrary experimental values were reduced to such a scale that they fit the  $S_{\text{calc.}}$  for  $\sin \theta/\lambda > 0.250$ . It is seen that for  $\sin \theta/\lambda < 0.250$  this procedure gives values of  $S_{\text{calc.}}$  which are systematically too high; the conclusion may be drawn that in the hard crystals of succinic acid the temperature factor is somewhat less than in the aromatic substances from which Robertson's values were derived.

2) F. J. Llewellyn, E. G. Cox and T. H. Goodwin, J. chem. Soc. London (1937) 883.

3) T. H. Goodwin and R. Hardy, Proc. Roy. Soc. London 164 (1938) 369.

4) C. H. MacGillavry, Z. Kristallogr. 98 (1938) 407.

Table I.

Calculated and observed structure factors of succinic acid.

$hkl$	$\sin \theta/\lambda$	$S_{\text{calc.}}$	$ S _{\text{obs.}}$	$hkl$	$\sin \theta/\lambda$	$S_{\text{calc.}}$	$ S _{\text{obs.}}$
001	0.092	- 8	5	083	525	0 <sub>s</sub>	—
011	107	4	3	055	533	- 0 <sub>s</sub>	—
020	113	30	17	074	535	1	3
121	145	10	7	092	537	- 4	4
002	181	-12	9	006	544	-10	10
012	189	- 5	4	016	546	—	—
031	192	1	—	026	556	- 4	5
022	214	-14	11	0.10.0	562	- 4	5
040	225	-12	11	065	565	3	4
041	243	8	7	035	569	—	—
032	247	3	3	0.10.1	569	1	—
003	272	1	—	093	575	3	4
013	278	13	12	084	578	- 2	—
042	289	- 6	7	046	589	2	1
023	294	1 <sub>s</sub>	—	0.10.2	590	1	—
051	296	- 1	—	075	600	3	3
033	320	13	12	056	613	—	—
052	335	- 9	9	094	622	2	2
060	337	- 6	7	0.11.3	704	4	6
061	350	- 7	6				
043	354	1	1	001	092	- 8	4
004	362	7	8	002	181	-12	8
014	367	- 2	2	202	196	-13	10
024	380	6 <sub>s</sub>	8	203	213	31	19
062	383	5 <sub>s</sub>	5	201	219	10	8
053	391	- 3	2	204	262	1	—
034	400	1	—	200	270	7	6
071	404	6	7	003	271	1	—
044	427	2	3	205	330	- 8	10
063	434	- 1	—	201	340	8	9
072	434	1	—	004	362	7	10
080	450	- 4	4	404	391	8	8
005	453	- 1	—	405	400	- 1	—
015	457	2	2	403	404	- 3	—
081	459	- 5	6	206	407	- 4	7
054	459	7	8	202	417	- 2	3
025	466	- 3	4	406	427	4	6
073	479	- 4	5	402	437	6	6
035	484	0 <sub>s</sub>	1	005	453	—	—
082	485	3	4	407	470	-4 <sub>s</sub>	4 <sub>s</sub>
064	495	- 3	3	401	483	4	4
045	506	- 2	3	207	488	- 1	—
091	513	6	8	203	498	- 7	4 <sub>s</sub>

Table I (continued).

$hkl$	$\sin \theta/\lambda$	$S_{\text{calc.}}$	$ S _{\text{obs.}}$	$hkl$	$\sin \theta/\lambda$	$S_{\text{calc.}}$	$ S _{\text{obs.}}$
408	526	— 3 <sub>s</sub>	7	160	363	— 2	2
400	541	— 2	—	250	390	2	3
006	544	— 10	12	340	410	— 1 <sub>s</sub>	—
208	572	2	3	170	416	— 4	5
204	583	2	—	320	422	6	6
608	587	— 4	4	260	432	— 2	2
409	590	2	—	330	440	7	6
607	592	—	—	080	450	— 4	4
605	597	6	7	340	465	6	6
401	608	—	—	180	470	0	—
608	610	—	—	270	478	0	—
604	620	3	3	350	494	4	3
				190	524	— 3 <sub>s</sub>	4
020	413	30	15	280	525	— 3	4
110	446	40	23	360	528	2	4
120	476	26	19	400	541	— 2	—
130	216	5	3	410	545	— 1	—
040	225	— 12	14	420	553	1	—
140	262	7	8	0.10.0	562	— 4	5
200	270	7	7	370	565	— 2	1 <sub>s</sub>
210	276	14	13	430	567	1	1 <sub>s</sub>
220	293	10	8	290	574	—	—
150	312	— 6	6	1.10.0	573	— 1	—
230	319	16	15	440	586	3	3
060	337	— 6	7	380	606	— 1	—
240	352	6	7	450	610	4	3

be regarded as simple aliphatic carbon bonds; there is no question of the considerable bond shortening found in oxalic acid dihydrate ( $C-C = 1.43 \text{ \AA}$ ). This was to be expected, since the conjugated double bond system  $=C-C=$ , which in oxalic acid is considered to be the cause of the bond shortening (by resonance with  $-C=C-$ ), is absent in succinic acid. The impossibility of forming a continuous resonance system through a whole chain of molecules—as assumed in oxalic acid dihydrate—may be seen also from the intermolecular  $O-O$  distances between two molecules on top of each other; this distance,  $2.65 \text{ \AA}$ , is again larger than the hydrogen bond length between oxalic acid and water ( $2.52 \text{ \AA}$ ).

Moreover, the molecule is not quite flat, the  $COOH$  groups being turned out of the plane of the carbon chain over an angle of about  $11^\circ$  round the lines connecting  $C_1$  and  $C_2$ . It is very remarkable that about the same deviation of the  $COOH$  group from a plane structure is found

in ammonium oxalate monohydrate<sup>1</sup>), where the two  $\text{CO}_2$  groups of the oxalate ion include an angle of  $28^\circ$ . In the latter structure, the length of the carbon bond ( $1.58 \text{ \AA}$ ) indicates that resonance is absent as in succinic acid. The position of the carboxylic group with respect to the "carbon chain" found in these two cases seems therefore to be characteristic of the free molecule and to have lower energy than a plane configuration

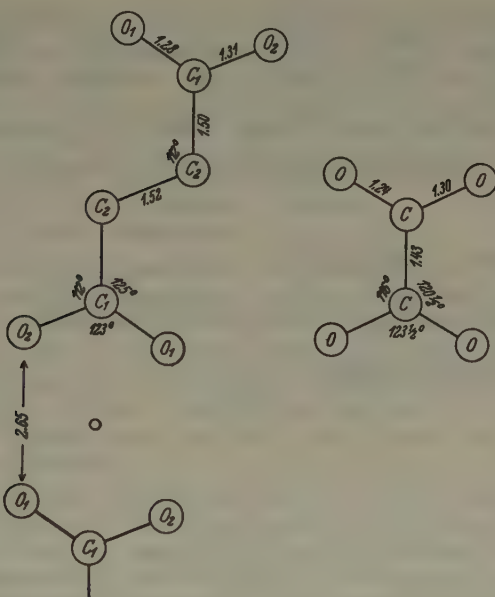


Fig. 5. Interatomic distances and valency angles of succinic acid (left) compared with those of oxalic acid as found in its dihydrate (right).

would have. In the case of oxalic acid dihydrate, however, the resonance system oxalic acid — water, giving double bond character to the  $\text{C}-\text{C}$  bond, will lower the energy and at the same time fix the plane configuration found in this structure.

I wish to express my gratitude to Prof. Dr. J. M. Bijvoet for his encouragement and kind interest in this work and for helping us to overcome many difficulties; to Mr. J. G. A. Karsten, chem. cand., for his assistance in carrying out the Fourier syntheses; to Mr. A. Kreuger, amanuensis, for skilful help in many technical problems.

1) St. B. Hendricks and M. E. Jefferson, J. chem. Phys. 4 (1936) 402.



Summary. Cell dimensions of succinic acid:

$$a = 5.10; \quad b = 8.88; \quad c = 7.61 \text{ \AA}; \quad \beta = 133^\circ 37'$$

Space group  $C_{2h}^6 - P2_1/a$ . Two molecules per cell, with centre at 000 and  $\frac{1}{2}\frac{1}{2}0$  respectively. Atomic parameters:

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>		<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>
$C_1$	0.021	0.036	0.258	$O_1$	-0.133	-0.080	0.253
$C_2$	0.056	0.067	0.081	$O_2$	0.167	0.142	0.422

The C—C bonds are single aliphatic bonds. The molecule is not flat, the COOH groups being turned out of the plane of the C-chain over an angle of  $41^\circ$ .

Amsterdam, 17 July 1939.

Laboratorium voor Kristallografie der Universiteit.

Received 18 July 1939.

## Kürzere Originalmitteilungen und Notizen.

### Plan einer Klassifikation der natürlichen Phosphate, Arsenate und Vanadate.

Von Hugo Strunz und Joachim Schroeter, Berlin.

#### Die Stellung der Phosphate im System der Mineralien.

Die Phosphate sind ebenso wie die Arsenate und Vanadate in ihren Kristallstrukturen Träger von tetraedrisch gebauten  $RO_4$ -Komplexen und schließen sich somit einerseits an die Gruppe der Sulfate, andererseits an die Gruppe der Silikate an:

1. Sulfate, Chromate, Molybdate, Wolframate.
2. Phosphate, Arsenate, Vanadate.
3. Silikate, Germanate.

Es hat sich bei der Klassifikation der Silikate als zweckmäßig erwiesen, die Hauptgruppen der Nesosilikate nach zunehmendem Ionenradius der Kationen zu unterteilen (1). Es wurde unterschieden zwischen  $R^{KIV}$ -Ionen mit der Koordinationszahl IV,  $R^{KVI}$ -Ionen mit der Koordinationszahl VI und  $A$ -Ionen mit einer Koordinationszahl größer als VI. Das gleiche Einteilungsprinzip läßt sich zweckmäßigerweise auch auf die Phosphate, Arsenate und Vanadate anwenden, die ja fast alle zum Strukturtypus mit Inselftetraedern gehören<sup>1)</sup>.

Als Hauptgruppen behalten wir wie bisher die wasserfreien und die wasserhaltigen Phosphate bei. Hauptgruppen entsprechend den Silikaten, wo nach P. Niggli (2) und W. L. Bragg (3) die Art der Tetraederverbände bestimmend ist, lassen sich bei den Phosphaten nicht aufstellen. Zur weiteren Unterteilung verwenden wir die erstmalig von St. v. Nárayszabó (4) für die Silikatsystematik vorgenommene Berücksichtigung der Hydroxyl- und Fluorionen als zusätzliche eingelagerte Anionen.

Die allgemeine Strukturformel der Mineralien mit  $RO_4$ -Komplexen ist  $[RO_4 | (O, OH, F)] R^{KVI}A \cdot xH_2O$ . Die Mineralien mit  $RO_3$ -Komplexen, die Nitrate, Karbonate und Borate besitzen die analoge Formel  $[RO_3 | (O, OH, F)] R^{KVI}A \cdot xH_2O$ .

Unter Berücksichtigung der Kristallstrukturen läßt sich die von P. v. Groth<sup>2)</sup> auf chemischer Grundlage aufgestellte Systematik der Mineralien folgendermaßen variieren:

- I. Elemente und Legierungen.
- II. Sulfide und Doppelsulfide (= Sulfosalze)<sup>3)</sup>.
- III. Haloide.
- IV. Oxyde:

1) Die Ausnahmen sind in Abteilung V (S. 76) zusammengefaßt.

2) Z. B. Groth-Mieleitner, Tabellen (1921).

3) Nach einem Vorschlag von J. E. Hiller (5).

- |                            |   |  |
|----------------------------|---|--|
| a) mit $RO_3$ -Komplexen   | { | Nitrate  |
|                            |   | Karbonate  |
|                            | { | Borate   |
|                            |   | Sulfate, Chromate, Molybdate, Wolframate                 |
| b) mit $RO_4$ -Komplexen   | { | Phosphate, Arsenate, Vanadate                            |
|                            |   | Silikate   |
|                            | { | Antimoniate, Niobate, Tantalate                          |
|                            |   | Titanate, Zirkoniate                                     |
| c) mit $*RO_6$ -Komplexen« | { | Ferrite, Aluminate                                       |
|                            |   |  |
| d) ohne typische Komplexe: |   | Oxyde und Hydroxyde von $H, Mg, Zn, Cu, Mn, Pb, U$ u. a. |

Zur besseren Übereinstimmung mit den bisher gebräuchlichen Einteilungen kann man zweckmäßigerweise auch die Reihenfolge IVd, c, a, b verwenden.

#### Klassifikation der Phosphate, Arsenate und Vanadate.

Die Mineralien der Phosphatgruppe sind sehr zahlreich und in ihren Eigenschaften häufig so schlecht bekannt, daß eine einigermaßen einwandfreie Klassifikation bisher nicht aufgestellt werden konnte. Es gibt wohl rund einhundert wasserfreie und noch weit mehr wasserhaltige Mineralien dieser Gruppe. Für die ersteren sind während der letzten Zeit zahlreiche röntgenographische Untersuchungen ausgeführt worden, so daß bereits eine Klassifizierung wohl mit Aussicht auf Erfolg vorgenommen werden kann; die wasserhaltigen Phosphate, Arsenate und Vanadate bedürfen allerdings vorerst noch umfangreicher spezieller Untersuchungen. Im Folgenden beschränken wir uns deshalb in der Hauptsache auf die wasserfreien Mineralien dieser Gruppe und berücksichtigen die wasserhaltigen nur insoweit, als bereits kleinere oder größere isomorphe Gruppen mit Sicherheit bekannt geworden sind oder nach Abschluß des Phosphatbandes von Hintze's Handbuch der Mineralogie (1933) neue Mineralien beschrieben oder die Gitterkonstanten von Vertretern dieser Gruppe ermittelt wurden.

Die Einteilungsübersicht ist folgende:

- I. Wasserfreie Phosphate ohne fremde Anionen.
  - a) Es sind  $R^{KIV}$ - oder  $R^{KVI}$ -Ionen, daneben gelegentlich  $A$ -Ionen vorhanden.
  - b) Es sind nur  $A$ -Ionen vorhanden.
- II. Wasserfreie Phosphate mit eingelagerten Anionen.
  - a) Es sind  $R^{KIV}$ - oder  $R^{KVI}$ -Ionen, daneben z. T.  $A$ -Ionen vorhanden.
  - b) Es sind nur  $A$ -Ionen vorhanden.
- III. Wasserhaltige Phosphate ohne fremde Anionen.
- IV. Wasserhaltige Phosphate mit eingelagerten Anionen.
- V.  $P$ -,  $As$ -,  $V$ -Sauerstoffmineralien, die vom »Inseltetraedertypus« abweichen.

## Abteilung Ia.

- |                                 |                                   |                          |            |
|---------------------------------|-----------------------------------|--------------------------|------------|
| 1. Beryllonit (6)               | $[PO_4]BeNa$                      | monoklin-pseudorhombisch |            |
| 2. Triphylingruppe (7)          |                                   | rhombisch                |            |
| Triphylin (8, 9)                | $[PO_4]Li(Fe, Mn)$                |                          | } isomorph |
| Ferrisicklerit (9)              | $[PO_4]Li_{<1}(Fe^{3+}, Mn^{3+})$ |                          |            |
| Heterosit (9)                   | $[PO_4](Fe^{3+}, Mn^{3+})$        |                          |            |
| Lithiophilit (10)               | $[PO_4]Li(Mn, Fe)$                |                          |            |
| Sicklerit                       | $[PO_4]Li_{<1}(Mn, Fe^{3+})$      |                          |            |
| Purpurit                        | $[PO_4](Mn^{3+}, Fe^{3+})$        |                          |            |
| Natrophilit                     | $[PO_4]MnNa$                      |                          |            |
| Alluaudit                       | $[PO_4](Mn, Fe^{3+})Na_{<1}$      |                          |            |
| (?) Fallowit                    | $[PO_4]_3(Mn, Fe)_3(Ca, Mn)Na$    |                          |            |
| 3. Graftonit <sup>1)</sup> (11) | $[PO_4]_2(Fe, Mn, Ca)_3$          | monoklin                 |            |
| 4. Karyinit (11)                | $[AsO_4]_3(Ca, Mn, Pb, Mg)_3$     | rhombisch oder monoklin  |            |
| 5. Berzeliit (12)               | $[AsO_4]_3(Mg, Mn)_2Ca_2Na$       | kubisch.                 |            |

## Abteilung Ib.

- |                  |              |            |
|------------------|--------------|------------|
| 1. Xenotim (13)  | $[PO_4]Y$    | tetragonal |
| 2. Monazit (14)  | $[PO_4]Ce$   | monoklin   |
| 3. Pucherit (15) | $[VO_4]Bi$   | rhombisch  |
| 4. Monetit       | $[PO_4H]Ca$  | triklin    |
| 5. Schultenit    | $[AsO_4H]Pb$ | monoklin.  |

Abteilung IIa1 (mit 1(OH, F) pro  $RO_4$ ).

- |   |                         |                       |
|---|-------------------------|-----------------------|
| 1. Herderit (16)                        | $[PO_4   (OH, F)]BeCa$  | monoklin-pseudorhomb. |
| 2. Tarbutt (17)                         | $[PO_4   OH]Zn_2$       | triklin               |
| 3. Wagneritgruppe:                      |                         | monoklin              |
| Wagnerit (18)                           | $[PO_4   F]Mg_2$        | } isomorph            |
| (?) Triplit <sup>2)</sup> (19)          | $[PO_4   F](Mn, Fe)_3$  |                       |
| Triplidit (19)                          | $[PO_4   OH](Mn, Fe)_3$ |                       |
| Sarkinit (20)                           | $[AsO_4   OH]Mn_2$      |                       |
| 4. Libethenitgruppe <sup>3)</sup> (21): |                         | rhombisch             |
| Libethenit (22)                         | $[PO_4   OH]Cu_2$       | } isomorph            |
| Olivinit (23)                           | $[AsO_4   OH]Cu_2$      |                       |
| Adamin (24)                             | $[AsO_4   OH]Zn_2$      |                       |
| 5. Amblygonitgruppe (11):               |                         | triklin               |
| Amblygonit                              | $[PO_4   (F, OH)]AlLi$  | } isomorph            |
| Fremontit                               | $[PO_4   (OH, F)]AlNa$  |                       |
| 6. Tilasitgruppe (25) <sup>4)</sup> :   |                         | monoklin              |
| Crypholith                              | $[PO_4   F]MgCa$        | } isomorph            |
| Tilasit (26, 27)                        | $[AsO_4   F]MgCa$       |                       |
| Durangit (28)                           | $[AsO_4   F]AlNa$       |                       |

1) Damit identisch ist Repossit.

2) Damit verwandt ist Sarkopsid.

3) Cornetit gehört nicht zur Libethenitgruppe!

4) Hierher gehört vielleicht Hügelit, ein monoklines Blei-Zink-Vanadat, das allerdings nur sehr mangelhaft bekannt ist.



7. Descloizitgruppe (29): rhombisch
- |                          |                           |            |
|--------------------------|---------------------------|------------|
| Adelit (26)              | $[AsO_4   OH] MgCa$       | } isomorph |
| Austinit (29)            | $[AsO_4   OH] ZnCa$       |            |
| Higginsit <sup>1)</sup>  | $[AsO_4   OH] CuCa$       |            |
| Dufetit (29)             | $[AsO_4   OH] CuPb$       |            |
| Aräoxen                  | $[(V, As)O_4   OH] ZnPb$  |            |
| Volborthit <sup>2)</sup> | $[VO_4   OH] CuCa$        |            |
| Descloizit (30)          | $[VO_4   OH] (Zn, Cu) Pb$ |            |
| Mottramit (30)           | $[VO_4   OH] (Cu, Zn) Pb$ |            |
| Pyrobelonit (29)         | $[VO_4   OH] MnPb$        |            |
- Nr. 6 und 7 sind isodimorph.
8. Lazulith  $[PO_4 | OH]_2 Al_2 (Mg, Fe)$  monoklin-pseudorhomb.
9. Carminit (34)  $[AsO_4 | OH]_2 Fe_2 Pb$  rhombisch
10. Trolleith  $[PO_4 | OH]_3 Al_4$  rhombisch od. monoklin
11. Kirrolith  $[PO_4 | OH]_3 Al_2 Ca_3$  rhombisch od. monoklin.

Abteilung IIa2 (mit 2(OH, F) pro  $RO_4$ ).

1. Erenit  $[AsO_4 | (OH)_2] Cu_5$  (?)
2. Arsenoklasit (32)  $[AsO_4 | (OH)_2] Mn_5$  rhombisch
3. Turanit  $[VO_4 | (OH)_2] Cu_5$  (?)
4. Bayldonit  $[AsO_4 | (OH)_2] Cu_3 (Pb, Cu)$  wahrscheinlich monoklin
5. Ježekit  $[PO_4 | (OH, F)_2] Al_3 Ca Na_4$  monoklin
6. Lacroixit  $\{[PO_4]_3 | (OH, F)_3\} Al_3 Ca_4 Na_4$  (?) monoklin-pseudorhomb.

Abteilung IIa3 (mit 3(OH, F) pro  $RO_4$ ).

1. Augelith  $[PO_4 | (OH)_3] Al_3$  monoklin
2. Andrewesit  $[PO_4 | (OH)_3] (Al_3, (Cu, Fe^{2+})_3)$  (?)
3. Kaurit  $[PO_4 | (OH)_3] Fe_3^{2+}$  rhombisch
4. Chenevixit  $[AsO_4 | (OH)_3] Fe_3^{2+} Cu_3$  (?)
5. Cornetit  $[PO_4 | (OH)_3] Cu_3$  (?) rhombisch
6. Dihydrat (Lunnit) (?)  $[PO_4 | (OH)_3] Cu_3$  triklin
7. Pseudomalachit (?)  $[PO_4 | (OH)_3] Cu_3$  (?) monoklin
8. Klinoklas  $[AsO_4 | (OH)_3] Cu_3$  monoklin
9. Alunit-Hamlinittgruppe: ditrigonal-skalenoedrisch (einige wahrscheinlich rhomboedrisch).
- |                  |                                   |            |
|------------------|-----------------------------------|------------|
| Alunit (33)      | $[(SO_4)_2   (OH)_6] Al_3 K$      | } isomorph |
| Jarosit (33)     | $[(SO_4)_2   (OH)_6] Fe_3 K$      |            |
| Woodhouseit (34) | $[SO_4 PO_4   (OH)_6] Al_3 Ca$    |            |
| Svanbergit       | $[SO_4 PO_4   (OH)_6] Al_3 Sr$    |            |
| Hinsdalit        | $[SO_4 PO_4   (OH)_6] Al_3 Pb$    |            |
| Korkit           | $[SO_4 PO_4   (OH)_6] Fe_3 Pb$    |            |
| Beudantit        | $[SO_4 AsO_4   (OH)_6] Fe_3 Pb$   |            |
| Hamlinitt        | $[PO_4 PO_3 OH   (OH)_6] Al_3 Sr$ |            |
| Gorceixit        | $[PO_4 PO_3 OH   (OH)_6] Al_3 Ba$ |            |
| Plumbogummit     | $[PO_4 PO_3 OH   (OH)_6] Al_3 Pb$ |            |

1) Damit identisch sind Konichalcit und Staszit (29).

2) Damit identisch sind Tangeit und wahrscheinlich »Calciovolborthit« (29).

Florenцит	$[(PO_4)_2   (OH)_6] Al_3 Ce$	} isomorph
Stiepelmannit <sup>1)</sup>	$[(PO_4)_2   (OH)_6] Al_3 (Y, Yb)$	
10. Georgiadedit	$[AsO_4   Cl_3] Pb_3$	rhombisch.

Abteilung IIa4 (mit 4 und mehr  $(OH, F)$  pro  $RO_4$ ).

1. Flinkit  $[AsO_4 | (OH)_4] Mn^{3+} Mn_2^{2+}$  rhombisch
2. Allaktit (35)  $[AsO_4 | (OH)_4] Mn_7$  monoklin
3. Synadelphit (36–38)  $[AsO_4 | (OH)_6] (Mn, Ca, Mg, K, Na, Fe^{3+}, Al)_4$  rhombisch
4. Dussertit  $[(AsO_4)_2 | (OH)_9] Fe_3^{3+} Ca_3$  hexagonal oder rhomboedrisch
5. Rhagit  $[(AsO_4)_2 | (OH)_9] Bi_5$  vielleicht tetragonal
6. Sahlinit (39)  $[(AsO_4)_2 | Cl_4 O_9] Pb_{14}$  monoklin
7. Chlorophönizit  $[AsO_4 | (OH)_7] (Zn, Mn)_5$  monoklin
8. Hämatolith  $[AsO_4 | (OH)_8] (Mn, Al, Fe) Mn_4$  ditrigonal-skalenoedrisch.

## Abteilung IIb.

1. Apatitgruppe (40–42): hexagonal
 

Apatit <sup>2)</sup> (43, 44)	$[(PO_4)_3   (OH)] Ca_5^3$	} isomorph oder isotyp	
Oxyapatit	$[(PO_4)_6   O] Ca_{10}$		
Svabit	$[(AsO_4)_3   F] Ca_5$		
Britholith (47, 48)	$[(SiO_4, PO_4)_3   F] (Ce, Ca, Na)_5$		
Abukumalit (49) (?)	$[(SiO_4, PO_4, AlO_4)_3 (F, O)]$ $(Y, Th, Ca)_5$		
Wilkeit (50)	$[(SiO_4, SO_4, PO_4)_3   (F, O)] Ca_5$		
Ellestadit (50, 51)	$[(SiO_4, SO_4)_3   OH] Ca_5$		
Francolith <sup>4)</sup> }	Formel unsicher		
Dahllit <sup>4)</sup> }			
Pyromorphit	$[(PO_4)_3   Cl] Pb_5$		
Mimetesit	$[(AsO_4)_3   Cl] Pb_5$		
Vanadinit	$[(VO_4)_3   Cl] Pb_5$		
2. Brackebuschit  $[VO_4 | OH] Pb_2$  rhombisch oder monoklin.

Abteilung III; zum Beispiel<sup>6)</sup>:

1. Roselithgruppe (55): monoklin
 

Roselith	$[(AsO_4)_2] (Ca, Co, Mg)_3 \cdot 2H_2O$	} isomorph oder isotyp
Brandtit	$[(AsO_4)_2] Mn Ca_2 \cdot 2H_2O$	
2. Phosphoferritgruppe: rhombisch
 

Phosphoferrit	$[(PO_4)_2] Fe_3^{2+} \cdot 3H_2O$	} isomorph
Reddingit	$[(PO_4)_2] (Mn, Fe)_3 \cdot 3H_2O$	

1) Neues von Prof. P. Ramdohr entdecktes Mineral; unveröffentlicht.

2) Mit Apatit sind strukturell identisch Kollophan, Phosphorit (45), Osteolith, Monit, Zeugit (46) und wahrscheinlich noch weitere. Spodiosit ist eine Pseudomorphose von Apatit nach einem unbekannten Mineral (46).

3) Hydroxyl-, Fluor- und z. T. Chlorionen können sich in den Mineralien der Apatitgruppe gegenseitig ersetzen.

4) Mit dem Problem der »Karbonatapatite« befassen sich die Arbeiten 52, 53, 54.

5) Eine vollständige Klassifikation der Abteilungen III und IV kann noch nicht aufgestellt werden.

3. Variscitgruppe (56): isodimorph  
 Metavariscit  $[PO_4]Al \cdot 2H_2O$   
 Phosphosiderit (57)  $[PO_4]Fe \cdot 2H_2O$  } monoklin  
 Variscit  $[PO_4]Al \cdot 2H_2O$   
 Strengit (58)  $[PO_4]Fe \cdot 2H_2O$  } rhombisch  
 Skorodit (58, 59)  $[AsO_4]Fe \cdot 2H_2O$
4. Pharmakolithgruppe (60–63): monoklin  
 Pharmakolith  $[AsO_4H]Ca \cdot 2H_2O$   
 Brushit  $[PO_4H]Ca \cdot 2H_2O$  } isomorph
5. Hopeit (64)  $[(PO_4)_2]Zn_3 \cdot 4H_2O$  rhombisch
6. Vivianitgruppe (65): monoklin  
 Vivianit  $[(PO_4)_2]Fe_3 \cdot 8H_2O$   
 Erythrin  $[(AsO_4)_2]Co_3 \cdot 8H_2O$   
 Annabergit  $[(AsO_4)_2]Ni_3 \cdot 8H_2O$   
 Hörnesit  $[(AsO_4)_2]Mg_3 \cdot 8H_2O$  } isomorph  
 Sympleisit  $[(AsO_4)_2]Fe_3 \cdot 8H_2O$   
 Köttigtit  $[(AsO_4)_2]Zn_3 \cdot 8H_2O$   
 (?) Bobierit<sup>1)</sup>  $[(PO_4)_2]Mg_3 \cdot 8H_2O$
7. Overit (66)  $[(PO_4)_6]Al_6Ca_3 \cdot 20H_2O$  rhombisch.

Abteilung IV; hier stehen z. B.<sup>2)</sup>:

1. Leukochalcit  $[AsO_4 | OH]Cu_2 \cdot H_2O$  rhombisch  
 2. Isoklas  $[PO_4 | OH]Ca_2 \cdot 2H_2O$  monoklin  
 3. Pharmakosiderit  $[(AsO_4)_2 | (OH)_3]Fe_3^{3+} \cdot 5H_2O$  kubisch
4. Ludlamitgruppe (67): monoklin  
 Ludlamit  $[(PO_4)_4 | (OH)_2]Fe_7 \cdot (?)6H_2O$   
 Leherit  $[(PO_4)_4 | (OH)_2](Mg, Mn, Fe)_7 \cdot (?)6H_2O$  } isomorph
5. Calciumferriphosphat (68)  $[PO_4 | (OH)_8]Fe_3Ca \cdot H_2O$  (?)
6. Bermanit (69)  $[(PO_4)_8 | (OH)_{10}](Mn, Mg)_5(Mn^{3+}, Fe^{3+})_8 \cdot 15H_2O$  rhombisch.

## Abteilung V.

1. Trigonit  $[As_3O_8OH]Mn Pb_3$  monoklin-pseudotrigonal  
 2. Finnemanit (70)  $[As_3O_9 | Cl]Pb_5$  hexagonal  
 3. Dixenit  $[As_3O_8 \cdot SiO_3 | (OH)_2]Mn_5$  trigonal  
 4. Ekdemit  $[As_3O_7 | Cl_4]Pb_6$  rhombisch  
 5. Armangit (71)  $[As_2O_6]Mn_3$  ditrigonal-skalenoedrisch  
 6. Rossit (72)  $[V_2O_6]Ca \cdot 4H_2O$  triklin  
 7. Metarossit (72)  $[V_2O_6]Ca \cdot 2H_2O$  (?)  
 8. Trippkeit (?)  $[As_4O_{11}]Cu_5$  tetragonal.

1) Bobierit hat nach (65) eine andere Raumgruppe.

2) Siehe Note 5 auf S. 75.

Die ausführliche Arbeit soll die eingehende Behandlung aller Phosphate, Arsenate und Vanadate, also auch von Abteilung III und IV, einschließlich der Berücksichtigung von Vorkommen und Paragenesis bringen.

Herrn Prof. Dr. P. Ramdohr sind wir für wertvolle Diskussionen über die Klassifikation der Mineralien sehr zu Dank verpflichtet.

### Literaturverzeichnis.

1. H. Strunz, Z. Gesamte Naturwissenschaft 4 (1938) 181; Z. Kristallogr. 98 (1937) 60.
2. P. Niggli, Z. Kristallogr. 75 (1930) 502; P. Niggli und E. Brandenberger, Z. Kristallogr. 82 (1932) 210.
3. W. L. Bragg, Z. Kristallogr. 74 (1930) 237.
4. St. v. Náray-Szabó, Z. physik. Chem. Abt. B 9 (1930) 356.
5. J. E. Hiller, Z. Kristallogr. (1939) (im Druck).
6. B. Gossner und J. Besslein, Zbl. Mineral. (1934) 144; H. Strunz, Z. Kristallogr. 98 (1937) 76.
7. P. Quensel, Geol. Fören. Förh. 59 (1937) 77.
8. B. Gossner und H. Strunz, Z. Kristallogr. 88 (1932) 415; H. Strunz, Zbl. (1934) 144.
9. C. O. Björling und A. Westgren, Geol. Fören. Förh. 60 (1938) 67.
10. F. Zambonini und L. Malossi, Z. Kristallogr. 80 (1931) 442.
11. H. Strunz, Zbl. Mineral. (1939) 248.
12. F. Machatschki, Z. Kristallogr. 73 (1930) 123; W. Bubeck und F. Machatschki, Z. Kristallogr. 90 (1935) 44.
13. L. Vegard, Phil. Mag. 4 (1927) 511.
14. S. v. Gliszczynski, Z. Kristallogr. 101 (1939) 1.
15. W. F. de Jong und J. J. de Lange, Amer. Mineral. 21 (1936) 809.
16. H. Strunz, Z. Kristallogr. 93 (1936) 146.
17. W. E. Richmond, Amer. Mineral. 23 (1938) 881.
18. O. Kraus und F. Mussnug, Naturwissensch. 26 (1938) 801.
19. P. Kokkoros, Zbl. Mineral. (1938) 278.
20. G. Hägele, Zbl. Mineral. (1938) 267.
21. H. Strunz, Z. Kristallogr. 94 (1936) 60.
22. H. Heritsch, Naturwissensch. 26 (1938) 529; Z. Kristallogr. 102 (1939) 1.
23. H. Heritsch, Z. Kristallogr. 99 (1938) 466.
24. P. Kokkoros, Z. Kristallogr. 96 (1937) 417.
25. H. Strunz, Zbl. Mineral. (1938) 59.
26. G. Aminoff, Kungl. Svenska Vet. Handl. 11 (1933) 24.
27. H. Strunz, Z. Kristallogr. 96 (1937) 7.
28. P. Kokkoros, Z. Kristallogr. 99 (1938) 38.
29. H. Strunz, Z. Kristallogr. (1939) (im Druck).
30. F. A. Bannister und M. H. Hey, Mineral. Mag. 23 (1933) 376.
31. W. F. Foshag, Amer. Mineral. 22 (1937) 479.
32. G. Aminoff, Kungl. Svenska Vet. Handl. 9 (1931) 52.
33. S. B. Hendricks, Amer. Mineral. 22 (1937) 773.
34. D. M. Lemmon, Amer. Mineral. 22 (1937) 939.
35. C. Palache und H. Berman, Kungl. Svenska Vet. Handl. 11 (1933) 32.
36. C. S. Hurlbut, Amer. Mineral. 22 (1937) 526.



37. P. Quensel und H. v. Eckermann, Geol. Fören. Förh. **52** (1930) 639.
38. F. Machatschki, Geol. Fören. Förh. **53** (1931) 187.
39. G. Aminoff, Geol. Fören. Förh. **56** (1934) 493.
40. M. Mehmel, Z. physikal. Chemie. Abt. B. **15** (1931) 223.
41. S. B. Hendricks, M. E. Jefferson und V. M. Mosley, Z. Kristallogr. **81** (1932) 352.
42. D. McConnell, Amer. Mineral. **23** (1938) 1.
43. St. v. Náráy-Szabó, Z. Kristallogr. **75** (1930) 387.
44. M. Mehmel, Z. Kristallogr. **75** (1930) 323.
45. H. Meixner, Fortschr. Miner. **23** (1939) CXLII.
46. H. Strunz, Naturw. **27** (1939) 423.
47. G. Hägele und F. Machatschki, Naturw. **27** (1939) 132.
48. G. Hägele und F. Machatschki, Zbl. Mineral. (1939) 165.
49. F. Machatschki, Zbl. Mineral. (1939) 161.
50. D. McConnell, Amer. Miner. **22** (1937) 977.
51. R. Klement, Naturw. **27** (1939) 57.
52. W. Rathje, Dissertation Universität Leipzig. 1936.
53. J. W. Gruner, D. McConnell und W. D. Armstrong, J. biol. Chem. **121** (1937) 774; J. W. Gruner und D. McConnell, Z. Kristallogr. **97** (1937) 208.
54. D. McConnell, Amer. Journ. Sc. (5) **36** (1938) 296.
55. M. A. Peacock, Amer. Mineral. **21** (1936) 589.
56. H. Strunz und K. v. Sztrókay, Zbl. Mineral. (1939) 273.
57. D. McConnell, Amer. Mineral. **23** (1938) [10].
58. P. Kokkoros, Extr. Prakt. Acad. Athènes **13** (1938) 337.
59. H. Strunz, Z. Kristallogr. **99** (1938) 513.
60. F. Halla, Z. Kristallogr. **80** (1934) 349.
61. B. Gossner, Fortschr. Mineral. usw. **21** (1937) 34.
62. P. Terpstra, Z. Kristallogr. **97** (1937) 229.
63. H. O'Daniel, Fortschr. Mineral. usw. **23** (1939) CVIII.
64. C. W. Wolfe, Amer. Mineral. **23** (1938) [15].
65. T. F. W. Barth, Amer. Mineral. **22** (1937) 325.
66. E. S. Larsen 3rd, Amer. Mineral. **23** (1938) [9].
67. H. Berman, Amer. Mineral. **10** (1925) 428.
68. N. E. Efremov, Mém. Soc. Russ. Minéral., Sér. 2, **65** (1936) 225.
69. C. S. Hurlbut, Amer. Mineral. **21** (1936) 656.
70. G. Aminoff und A. L. Parsons, Geol. Fören. Förh. **49** (1927) 438.
71. G. Aminoff, Kungl. Svenska Vet. Handl. **11** (1933) 19.
72. W. F. Foshag und F. L. Hess, Proc. U. S. Nat. Mus. **72** (1927) 1 (Nr. 2707).

Berlin, Mineralogisch-petrographisches Institut der Universität.

Eingegangen am 10. Juli 1939.

---

## Bücherbesprechungen.

R. C. Evans, *An Introduction to Crystal Chemistry*. Cambridge University Press 1939, 44 and 388 pages. Price 18 sh (bound).

Dr. Evans' book on crystal chemistry fills a long felt want among teachers not only of crystallography and mineralogy, but also of chemistry. Up till now although there are regular courses in modern crystallography in a small number of universities, the lack of any full modern text book and the dispersion of the material among a very large number of papers has discouraged this subject in the majority of places where it would be useful. "Crystal Chemistry" provides at a moderate length an admirable introduction to the subject, and at the same time a general guide to its literature.

The book presents a picture of the teaching of the Cambridge school which has grown under the twin influences of discovery and the necessities of presentation. The result is an orderly and comprehensible picture. We may say that the general line of the structure of all solids and liquid bodies has now been laid down and is unlikely to be changed. Much more detail will be required to be filled in, and we shall undoubtedly gain a deeper appreciation of underlying principles. But this does not alter the outlines which have been fairly established and which can not be taught with the same assurance as those of inorganic or organic chemistry itself.

Dr. Evans has presented this picture in an admirably systematic and at the same time interesting way. It is divided into two parts. The first and shorter one is on the principles of crystal structure and the nature of interatomic forces, and summarises without too much detail the results of modern physical theory, particularly recent work on the theory of metals. The second longer part deals with systematic crystal chemistry and is arranged on a dual principle. The main divisions follow the Grimm Goldschmidt divisions into metallic, homopolar, ionic, and molecular, but across this classification is thrown one based on the relative strength of the arrangement of the bonds. Here are introduced new terms, long current in Cambridge and hitherto not in published work, representing the degree of homogeneity of intercrystalline forces, irrespective of the physical nature of these forces. From the point of view of the physical properties of a crystal, what is significant are the weakest forces holding the crystal together, because it is along this direction that a crystal will most easily yield or be broken up. From the chemical point of view it is the strongest forces that matter because they determine stable units. If in a crystal, the forces are all about the same strength, it can be broken up only into its constituent atoms or ions. These crystals are called *isodesmic* structures. On the other hand, if the forces are very different, as in molecular structures or in those containing complex ions, the compound is called *anisodesmic* and can be resolved into sub-units. At this point the ideas first introduced by Weissenberg of point, chain, and layer group also enter, and provide the scaffolding on which it is possible to classify all known types of structure.

The systematic part of the work is well done and contains interesting chapters on hydrogen link compounds, and on organic chemistry. There is no attempt to give an exhaustive list of structures and in any way to duplicate

the work of the Strukturberichte, but the structures that are given are well determined and the list of references is carefully selected, and does not overburden the reader with an enormous mass of irrelevant work. The book is well illustrated with diagrams mostly taken from original papers, but it would have been worth while in some cases to have redrawn them in order to achieve a greater uniformity of presentation. One may hope that the book will find an ever increasing use in the teaching of crystallography and in chemistry.

J. D. Bernal.

A. Eucken, *Lehrbuch der Chemischen Physik*. 2. Auflage. Band I: Die korpuskularen Bausteine der Materie. Leipzig 1938, Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H. 19 u. 717 S. Preis geb. RM 40.—, brosch. RM 38.—.

Seit im Jahre 1934 der »Grundriß der physikalischen Chemie« als Unterstufe eines größeren Werkes erschien, wurde das »Lehrbuch der Chemischen Physik« als die zugehörige Oberstufe mit Spannung erwartet. Der vorliegende Band I schafft dem neuen Stoffgebiet die erste Lehrbuchdarstellung. Die Chemische Physik befaßt sich mit dem Bau der Materie und mit den fundamentalen Vorgängen bei chemischen Umsetzungen vom Standpunkt der Atomtheorie aus. Ein umfangreiches Lehrbuch darüber sollte auch auf die Weiterentwicklung der kristallographischen Forschung von nachhaltiger Wirkung werden können.

Der vorliegende erste Band, bei dessen Abfassung A. Eucken von den Herren Bartholomé, Joos, Patat, Sauter, Schäfer und Teller unterstützt worden ist, behandelt freilich noch keine Probleme der zusammenhängenden Materie, geschweige denn der Kristalle, sondern nur die Eigenschaften freier Atome und Moleküle. Viel Platz wird den korpuskularen Bausteinen gewidmet, sowohl den Elementarpartikeln, als auch den Atomkernen. Hier könnte m. E. unter Berufung auf die »physikalische Physik« erheblich gekürzt werden. Die Chemische Physik kann und wird eine Selbständigkeit erringen in ähnlicher Weise wie die Kristallphysik, d. h. als ein Anwendungsgebiet allgemeiner, den beiden Stammwissenschaften entnommener Grundsätze auf Probleme spezieller Natur, für die es einen auf Grund der Neigung und der Vorbildung abgegrenzten Kreis von Interessenten gibt. Diese Stellung sollte in dem vorliegenden Werk m. E. klarer anerkannt werden durch größte Zurückdrängung aller jener Teile, die auch allgemeine Atomphysik sind und als solche nicht ein Lehrbuch der chemischen Physik zu vergrößern brauchen. Das Streben des Verfassers nach einer Abgeschlossenheit seiner Darstellung ist verständlich, aber doch grundsätzlichen Bedenken dieser Art offen.

Auf den großen Reichtum an Stoff im einzelnen einzugehen erübrigt sich, da die Namen des Verfassers sowohl wie seiner Helfer die Qualität der Darstellung verbürgen. Mit dem Bestreben, an erster Stelle die experimentellen Tatsachen sprechen zu lassen und nicht theoretische Gesichtspunkte in den Vordergrund zu stellen, wird man durchaus einiggehen. Abstrakt mathematische Betrachtungen sind vermieden, an einigen Stellen, so z. B. bei der Einführung des Wellenpakets, würde freilich eine tiefer auf das Prinzipielle zielende Darstellung überzeugender wirken.

Das Buch gliedert sich in einen allgemeinen Teil über die korpuskularen Bausteine und die Grundzüge der Wellenmechanik und in einen speziellen



Teil, vom doppelten Umfang des ersten, über Atome, Molekeln, Atomkerne und ihre Eigenschaften, wie Ladungsverteilung, Spektren, Streuvermögen, Polarisierbarkeiten und Valenzbetätigungen.

Die Ausstattung des Buches ist vorzüglich und der Preis in Anbetracht des Umfanges gering.

P. P. Ewald.

H. Ulich, **Kurzes Lehrbuch der Physikalischen Chemie**. Dresden und Leipzig 1938, Theodor Steinkopff Verlag. 46 und 345 Seiten, Preis geb. Lwd. RM 12.—.

Diese Einführung in die physikalische Chemie will dem Studierenden mehr ein anschauliches Bild der Zusammenhänge als tiefgründige Gelehrsamkeit vermitteln. Sie behandelt in den vier Kapiteln über Stoffliche Zustände; Chemische Gleichgewichtslehre; Chemische Kinetik und Chemische Kräfte; und Aufbau der Materie das Gesamtgebiet der klassisch-thermodynamischen und der neueren atomtheoretischen physikalischen Chemie. Der Umfang ist niedrig gehalten dadurch, daß für Grundtatsachen, wie die Hauptsätze der Thermodynamik, auf die Lehrbücher der Physik verwiesen wird. Im ganzen ist die Darstellung angenehm zu lesen und plastisch. Stellenweise erschienen freilich Folgerungen, zu deren Formulierung Jahrzehnte benötigt wurden, als so selbstverständlich, daß der Student den überwundenen Schwierigkeiten verständnislos gegenüberstehen muß. Oder es wird (S. 282) die kurz vorher verworfene Vorstellung von Elektronenbahnen ohne Kommentar wieder eingeführt, um die Austauschenergie verständlich zu machen. Hier und da hat also etwas zu viel naive Frische die Gelehrsamkeit zu sehr verdrängt. Wieso der Verfasser (S. 184) das photochemische Äquivalentgesetz lieber Bohr als Einstein zuspricht, ist mir ganz unverständlich. Trotz einiger Flüchtigkeiten ist das Buch doch zu empfehlen.

P. P. Ewald.

U. Dehlinger, **Chemische Physik der Metalle und Legierungen**. Leipzig 1938, Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H. 41 und 174 Seiten, Preis geb. RM 12.—, brosch. RM 10.40.

U. Dehlingers Buch ist das Buch eines ernsthaft um den Aufbau einer physikalischen Metallographie ringenden Forschers von unzweifelhafter Originalität und Vision. Wenn das Buch an manchen Stellen noch nicht bis zu einer überzeugenden Klarheit vorgedrungen ist, so ist dies als Ausdruck der Ungeduld aufzufassen, mit der der Verfasser die allgemeinen Gesichtspunkte an den Eigenheiten der einzelnen Metalle erproben möchte. Im Vergleich mit der Darstellung des gleichen Gebietes, die der Verfasser vor einigen Jahren gegeben hat (Handbuch der Metallphysik I, 1, 1935) ist ein wesentlicher Fortschritt sowohl in der sachlichen Weiterentwicklung, als auch in der Übersichtlichkeit der Darstellung festzustellen.

Die erste, etwas größere Hälfte des Buches behandelt die Erklärung der Gleichgewichtszustände, wie sie experimentell in den Zustandsdiagrammen und Kristallstrukturen der Metalle und Legierungen niedergelegt sind. Fragen der Phasengrenzen, des Kristalltyps und der atomaren Gitterkräfte — einschließlich des Ferromagnetismus — stehen hier zur Diskussion. Die zweite Hälfte ist der Kinetik im Metall gewidmet, nämlich den Diffusions- und Aus-



scheidungsvorgängen, den Umklappvorgängen und der Bildung von Versetzungen.

Zwei Züge zeichnen Dehlingers Diskussion des metallischen Zustands aus: die ausgiebige Verwendung des Begriffs der Entropie eines Zustands und die Zurückführung vieler Eigenheiten der Metalle auf das Austauschintegral bzw. dessen Wert für nächste und übernächste Nachbaratome. Die Entropie, statistisch gesehen, ist die Zahl der Herstellungsmöglichkeiten eines — nur unvollständig durch makroskopische Angaben festgelegten — Zustands. Dehlingers Behandlung erstrebt in diesem Punkte nicht Strenge auf Grund eines detaillierten Modells, sondern Kürze durch plausible Ansätze. Es ist deshalb nicht immer leicht zu sehen, welche Annahmen über den Herstellungsmechanismus stillschweigend eingeführt werden und wie weit eine einheitliche statistische Theorie führen würde, die nicht von neuen Ansätzen durchbrochen wird. — Das Austauschintegral hat man versucht wellenmechanisch zu berechnen. Dehlinger verweist im Vorwort diesbezüglich auf das Buch von Fröhlich über Metalle (1936). Er selbst verwendet statt dessen die magnetischen Eigenschaften zur Ermittlung von Kurven (Fig. 17) die einen empirischen Wert des Austauschintegrals zweier Atome als Funktion ihres Abstandes geben. Bei der Wichtigkeit dieser Kurven für die weitere Diskussion würde man einige Angaben über ihre Genauigkeit und Zuverlässigkeit begrüßen, wobei im besonderen wichtig ist, wieweit sie angesichts der Deformation der Außenhüllen beim Übergang eines Atoms aus einer Gitterart in eine andere als unveränderlich angesehen werden können.

Im ganzen ist es die Überzeugung des Verfassers, daß ein schneller Fortschritt der Metallkunde als Zweig der chemischen Physik nur mit halbempirischen Methoden möglich ist, d. h. durch empirische Ermittlung fundamentaler Größen für den einzelnen Stoff (wie z. B. des Austauschintegrals), deren Wichtigkeit und dauernder Wert auf Grund allgemeiner statistischer und wellenmechanischer Begriffsbildungen vorausgesehen werden kann. Daß dies eine Zwischenlösung auf dem Weg zu einer wirklich einheitlichen atomistischen Theorie der Metalle ist, beweist sein Buch und es öffnet dadurch vielleicht Perspektiven auch für die Behandlung von Problemen in anderen Teilen der Kristallographie, die einer streng einheitlichen Theorie noch nicht zugänglich sind.

P. P. Ewald.

**F. Halla, Kristallchemie und Kristallphysik metallischer Werkstoffe.**  
Leipzig 1939, J. A. Barth. 15 und 308 Seiten, brosch. RM 27.—, geb. RM 28.80.

Im Gegensatz zu dem vorstehend besprochenen Buch von Dehlinger handelt es sich hier um eine Zusammenstellung referierender Art über das im Titel angegebene Gebiet. Da die auf Metalle bezüglichen Originalarbeiten in zahlreichen Zeitschriften verschiedenster Art verstreut sind, ist solch ein zusammenfassendes Buch wertvoll als Hilfe, mit den Untersuchungsrichtungen und -methoden schneller, als durch das Aufsuchen der Originalarbeiten vertraut zu werden. Insofern ist dies Buch als eine Einführung für Ingenieure bezeichnet worden.

Im einzelnen ist an der Ausführung des umfangreichen Programms mancherlei Kritik zu üben. Die Einteilung der Deformationen auf S. 61,

die Verwechslung von homogener und inhomogener Deformation auf derselben Seite, die völlig unberechtigte Aussage, man könne es dem Koeffizienten  $c_{ik}$  zwischen Spannung und Deformation »auf einen Blick« ansehen, daß  $c_{ik} = c_{ki}$  sei, die sachlich falsche Behauptung, daß die Cauchy-Relationen »zwar bei heteropolaren Verbindungen, nicht aber bei Metallkristallen« erfüllt sind (S. 62), widerspruchsvolle Formulierung des Pauliprinzip (S. 22) und der Brillouinzone (S. 24) — das sind Beispiele, die auf einen Mangel an Kritik bei der Verarbeitung hindeuten und die den einzuführenden Ingenieur verwirren müssen. In den spezielleren Abschnitten jedoch scheint das Buch zuverlässiger zu sein, so daß es zur Orientierung über sie empfohlen werden kann.

P. P. Ewald.

W. Finkelburg, **Kontinuierliche Spektren.** (Struktur und Eigenschaften der Materie XX.) Berlin, Julius Springer, 1938. 11 und 368 Seiten, Preis geb. RM 34. 80, brosch. RM 33.—.

Die kontinuierlichen Spektren sind die Spektren, die bei der Trennung oder Vereinigung von Elektronen, Atomen oder Molekülen entstehen, d. h. dann, wenn mindestens im Anfangs- oder im Endzustand das System in zwei Teile zerfallen ist und dadurch eine kinetische Energie enthält, welche eine kontinuierliche Wertereihe durchlaufen kann. Ein aus Sternspektren seit 1899 bekanntes Beispiel ist das kontinuierliche Absorptionsspektrum von Wasserstoff, das sich an die kurzwellige Grenze der Balmerreihe anschließt, wenn die absorbierte Strahlungsenergie hinreicht, das Atom zu ionisieren und dem abgetrennten Elektron kinetische Energie zu verleihen. Ein anderes Beispiel ist das Röntgenbremspektrum, das beim plötzlichen Abbremsen des Kathodenstrahlelektrons in der Antikathode ausgestrahlt wird. Über diese sehr weit verbreiteten, aber noch verhältnismäßig schlecht bekannten Spektren ist dies die erste Monographie. Daß sie einem starken Bedürfnis entspricht, geht schon aus der Zusammenstellung der Arbeiten hervor, die 1700 Titel umfaßt. In Kristallen entstehen kontinuierliche Spektren durch die störende Einwirkung der Nachbarmolekel auf eine Molekel, die im isolierten Zustand scharfe Linien emittieren oder absorbieren würde. Da nur wenige Fälle quantitativ studiert sind (festes Benzol und Sauerstoff), ist der Bericht darüber kurz. Die kontinuierlichen erlaubten Energiebänder für die Leitungselektronen in Metallen verursachen die Emissionskontinua von langwelligen Röntgenstrahlen, die spektroskopisch beobachtet werden.

Das Buch beschränkt sich auf direkte spektroskopische Untersuchungsverfahren, ohne z. B. den Zusammenhang zwischen dem Termkontinuum und der Dispersion zu behandeln, der sich freilich noch nicht in detaillierte Aussagen über das Kontinuum hat umsetzen lassen.

P. P. Ewald.

D. Balarew, **Der disperse Bau der festen Systeme.** Allgemeine Theorie der Verunreinigung fester Systeme. Sonderausgabe aus »Kolloid-Beihefte«, Bd. 50, 240 S., 45 Abb. Dresden und Leipzig, Th. Steinkopff 1939. Preis geb. RM. 11,50, kart. RM. 10.—.

Dieses wohl in erster Linie für den analytischen und präparativen Chemiker bestimmte, breit angelegte Buch ist für den Kristallographen deshalb von Interesse, weil in ihm gewisse Fragen des Kristallwachstums

zur Sprache gelangen. Eine Kapitelübersicht gibt am besten Einblick in das Werk, welches nach den einführenden Worten von Wo. Ostwald durch einen »radikalen Realismus« bzw. durch seine »Antäus-Theorien« charakterisiert wird:

Allgemeiner Teil. I. Einleitung. II. Die innere Adsorption in Salzkristallsystemen und ihre Begründung. III. Die Klassifikation der Verunreinigung eines festen Systems auf Grund seines dispersen Baues. IV. Allgemeine Regeln zur Darstellung möglichst reiner fester Salzsysteme. V. Geschichte der Frage um die Verunreinigung der Salzkristallsysteme. VI. Die Beziehungen der neuen Theorie der Verunreinigung von realen Salzkristallsystemen als Verwachsungskonglomerate zu den anderen Theorien der Verunreinigung. Ergänzungen. VII. Bedeutung der Theorie des Verwachsungskonglomeratbaues der Salzkristallsysteme für die Wissenschaft und die Praxis. VIII. Der disperse Bau der anderen Nichtsalzkristallsysteme und deren Verunreinigung. IX. Der disperse Bau der Realkristallsysteme ist unvermeidlich.

Spezieller Teil. X. Das Bariumsulfat. XI. Das Magnesiumammoniumphosphat und Magnesiumpyrophosphat. XII. Metallsulfide.

Es wird gezeigt, daß alle Realkristallsysteme im allgemeinen Verwachsungskonglomerate darstellen und daß ihr Wachstum Blöckchen nach Blöckchen erfolgt. Diese Erscheinungen führen zu einer Erklärung der Verunreinigung der Systeme im weitesten Sinne des Wortes. Von besonderem praktischen Interesse — z. B. für den Fabrikanten chemischer Produkte — ist daher Kapitel IV.

W. Nowacki.

---

### Eingegangene Bücher.

R. Becker und W. Döring, **Ferromagnetismus**. Berlin, Verlag J. Springer 1939. VII, 440 Seiten mit 349 Abbildungen.

A. Jacob, **Kali**. Ein wichtiger deutscher Rohstoff. Neudamm, Verlag J. Neumann 1939. 134 Seiten mit 28 Abbildungen und 38 Tafeln.

F. Raaz und H. Tertsch, **Geometrische Kristallographie und Kristalloptik und deren Arbeitsmethoden**. Wien, Verlag J. Springer 1939. IX, 245 Seiten mit 260 Abbildungen.

L. Pauling, **The Nature of the Chemical Bond**. Ithaca, N. Y., Cornell University Press 1939. XIV, 429 Seiten mit 51 Abbildungen.

---

# Drehkompensatoren mit besonders großem Meßbereich.

Von A. Ehrlinghaus, Göttingen.

Der in dieser Zeitschrift<sup>1)</sup> beschriebene Drehkompensator, bestehend aus zwei in Subtraktionsstellung zueinander angeordneten Quarzplatten parallel zur optischen Achse von je 1 mm Dicke ist mit seinem Meßbereich von 7 Natriumwellenlängen selbst für hohe Gangunterschiede bei den in Dünnschliffen vorkommenden Mineralien ausreichend. Indes gibt es einige Mineralien, welche auch in Dünnschliffen von 0,03—0,04 mm Dicke Gangunterschiede annehmen, die auf das 2—3-fache des höchsten Kompensatorwertes von 4125  $\mu\mu$  ansteigen. Beispiele sind Kalkspat mit 5159—6879  $\mu\mu$ , die ihm verwandten Mineralien Magnesit, Eisenspat, Aragonit u. a. mit z. T. noch höheren Gangunterschieden sowie Rutil mit 8613—14484  $\mu\mu$ , alle Zahlen gültig für Natriumlicht. Im folgenden werden zwei neue Drehkompensatoren beschrieben, die es gestatten, nicht nur die eben angegebenen hohen Gangunterschiede an Dünnschliffmineralien, sondern darüber hinaus solche von Kristallplatten oder losen Kristallen bis zur Dicke von mehreren Millimetern zu erfassen.

## I. Drehkompensator mit Kombinationsplatte aus Quarz von 10 mm Einzeldicke.

Der eingangs genannte Drehkompensator mit der Einzeldicke von 1 mm kompensiert als Grenzfall eine Quarzplatte parallel zur optischen Achse von 0,453 mm Dicke. Mit einer Kompensatorplatte von 10 mm Einzeldicke aus Quarz lassen sich noch Quarzplatten von 4,53 mm Dicke kompensieren. Dies geht ohne weiteres hervor aus der l. c.<sup>2)</sup> angegebenen Formel (6) zur Berechnung des Gangunterschiedes  $\Delta\Gamma$  aus den optischen Konstanten  $\omega$  und  $\varepsilon$  und dem Neigungswinkel  $i$  der Kombinationsquarzplatte:

$$\Delta\Gamma = \frac{d}{\lambda} \left( \frac{\varepsilon}{\omega} \right) \left( \omega^2 - \sin^2 i - \left[ \varepsilon^2 - \sin^2 i \right] \right). \quad (1)$$

Hierin tritt die Dicke  $d$  als Faktor auf, so daß also der Gangunterschied proportional der Einzeldicke wächst. Wegen der großen Gesamtdicke von 20 mm läßt sich ein Drehkompensator mit einer solchen Quarzplatte nicht mehr in den Tubusschlitz von 4 mm Höhe eines normalen

1) A. Ehrlinghaus, Z. Kristallogr. **76** (1931) 315—321; **98** (1938) 394—406.

2) Z. Kristallogr. **76** (1931) 318.



Polarisationsmikroskopes einschieben. Auch kann er wegen des erforderlichen größeren Durchmessers der Quarzplatten von mindestens etwa 20 mm mit Mikroskopobjektiven von normalem Linsendurchmesser nicht mehr voll ausgenutzt werden. Außer dem Objektiv müssen ferner der Polarisator und der Analysator (dieser natürlich nur als Tubusanalysator) einen entsprechend großen Querschnitt haben. Endlich macht die große Gesamtdicke es unbedingt erforderlich, den Kompensator in einen einwandfrei telezentrischen Strahlengang einzubauen. Aus allen diesen Gründen ist es ratsam, den Drehkompensator mit 20 mm Dicke an einem besondern Mikroskopstativ mit folgender Ausrüstung zu benutzen: Einfaches Mikroskop nur mit Grobeinstellung durch Zahn und Trieb, Polarisator und Tubusanalysator von 20 mm Durchmesser bzw. Aufsatzanalysator von normalem Querschnitt, schwachem Objektiv, Brennweite etwa 4 cm, Durchmesser 18–20 mm und an Stelle des gewöhnlichen Okulares einem auf Unendlich gestellten Fernrohr. An einem auf diese Weise eingebauten Drehkompensator wurden zur Prüfung der Meßgenauigkeit die Gangunterschiede gemessen für eine Auswahl von ganzen Vielfachen der Wellenlänge des Natriumlichtes. Die Ergebnisse finden sich in Tab. I. In der l. c.<sup>1)</sup> angegebenen Formel (5) für die Fehlergrenze des Drehkompensators tritt für Platten anderer Einzeldicke als 1 mm noch die Dicke  $D$  als Faktor hinzu, so daß die Formel dann lautet:

$$d(\Delta s) = di \frac{D}{2} \sin 2i \left( \frac{\varepsilon}{\omega \sqrt{\omega^2 - \sin^2 i}} - \frac{1}{\sqrt{\varepsilon^2 - \sin^2 i}} \right), \quad (2)$$

$d(\Delta s)$  bedeutet die Änderung des Gangunterschiedes  $\Delta s$  in  $\mu\mu$  für eine Abweichung des Neigungswinkels  $i$  von  $di$  der Kompensatorplatte. Die Meßfehler ändern sich also proportional der Dicke und werden danach bei 10 mm Einzeldicke 10mal so groß sein als bei der Platte mit  $D = 1$  mm. Wie Tab. II zeigt, liegen für eine Abweichung  $di$  von  $0,05^\circ$  die Fehler  $d(\Delta s)$  zwischen 0,1 und 1% des Gangunterschiedes. Aus der letzten Säule von Tab. I entnimmt man, daß tatsächlich eine Meßgenauigkeit von im Mittel 0,7% etwa erzielt wird.

Durch Zuschalten von Quarzplatten parallel zur optischen Achse mit bekanntem Gangunterschied in Additionsstellung zu der Kompensatorplatte läßt sich der Meßbereich noch stark erweitern. So kann man mit zwei Quarzplatten parallel zur opt. A. von etwa 4,3 und 8,6 mm Dicke den Bereich um über 66 bzw. 132  $\lambda$  Natriumlicht erhöhen. Nimmt man den Bereich des Kompensators an sich zu ebenfalls 66  $\lambda$  an, so läßt

1) Z. Kristallogr. 98 (1938) 399.

Tabelle I. Vergleich der berechneten  $\Gamma_{\text{ber.}}$  und gemessenen  $\Gamma_{\text{gem.}}$  Gangunterschiede einer Kompensatorplatte aus Quarz,  $D = 10$  mm Einzeldicke im Natriumlicht.

$n \lambda$	$\Gamma_{\text{ber.}}$	$\Gamma_{\text{gem.}}$	$\Gamma_{\text{ber.}} - \Gamma_{\text{gem.}}$	%
$\mu\mu$				
4 $\lambda$	589,3	596,1	— 6,8	1,15
5 $\lambda$	2946,5	2973,9	— 27,4	0,93
10 $\lambda$	5893,0	5935,1	— 42,1	0,71
15 $\lambda$	8839,5	8899,2	— 59,7	0,68
20 $\lambda$	11786,0	11830,2	— 44,2	0,37
25 $\lambda$	14732,5	14834,0	— 101,5	0,68
30 $\lambda$	17679	17799,8	— 120,8	0,68
40 $\lambda$	23572	23717,6	— 145,6	0,62
50 $\lambda$	29465	29628,0	— 163,0	0,55
60 $\lambda$	35358	35532,5	— 174,5	0,49
70 $\lambda$	41251	41447,2	— 196,2	0,48

Tabelle II. Fehler  $d(\Delta s)$  in  $\mu\mu$  des Gangunterschiedes  $\Delta s$  einer Drehkompensatorplatte aus zwei 10 mm dicken gekreuzten Quarzplatten || opt. A. für einen Fehler  $di = 0,05^\circ$  im Neigungswinkel  $i$ .

$i$	$d(\Delta s)$	$\Delta s$	%
$\mu\mu$			
40°	11,51	1157,2	1,01
65°	39,85	38581,2	0,10

sich ein größter Gangunterschied von 198  $\lambda$  etwa erreichen. Indessen ergeben sich bei der Kompensation von Kristallplatten mit Gangunterschieden der genannten Größenordnungen gewisse Schwierigkeiten, welche auf der Dispersion der Doppelbrechung beruhen. Diese sollen im Zusammenhang mit einem weiteren, aus zwei Kalkspatplatten aufgebauten Drehkompensator im folgenden behandelt werden.

In Fig. 1 ist bei  $Q$  die Gangunterschiedskurve der Kompensatorplatte mit 10 mm Einzeldicke für Natriumlicht dargestellt. Sie zeigt dieselbe Eigentümlichkeit wie die Kurve  $D$  der Platte von 1 mm, nämlich daß die bei kleinen Gangunterschieden nach oben konkave Krümmung der Kurve bei größeren Gangunterschieden in eine konvexe umschlägt. Die anfangs mit wachsendem Neigungswinkel abnehmende Meßgenauigkeit nimmt also später wieder zu<sup>1)</sup>.

1) l. c. 76 (1931) 320.

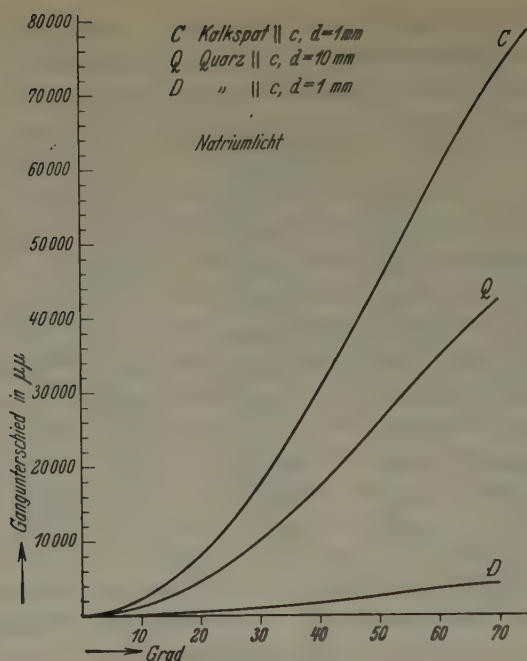


Fig. 4.

Eine Abbildung des im vorigen beschriebenen Drehkompensators zeigt Fig. 2. Hierin ist  $K_{10}$  die drehbare Fassung der Quarzplatte,  $M$  die Einrichtung zur Ablesung des Neigungswinkels und  $S$  ein Schieber mit einer der genannten Zusatzquarzplatten.  $O$  ist das Objektiv mit großer freier Öffnung.

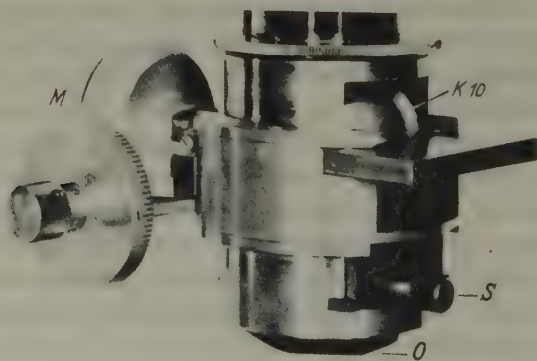


Fig. 2.

## II. Drehkompensator mit Kombinationsplatte aus Kalkspat von 1 mm Einzeldicke.

Außer durch Vergrößerung der Einzeldicke der Kompensatorplatten läßt sich eine Erweiterung des Meßbereiches natürlich auch durch Wahl eines Kristalles mit stärkerer Doppelbrechung als derjenigen des Quarzes erreichen. Von solchen hat sich der Kalkspat als besonders vorteilhaft erwiesen. Die aus ihm hergestellte Kompensatorplatte, bestehend aus zwei in Subtraktionsstellung zueinander angeordneten,

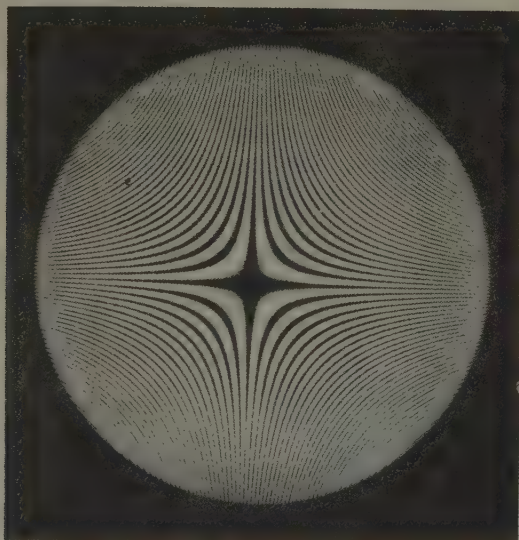


Fig. 3.

1 mm dicken Platten, parallel zur optischen Achse, ergibt einen Meßbereich von über  $130 \lambda$  Natriumlicht. Eine Vorstellung von dem großen Meßbereich gibt Fig. 3, welche das Interferenzbild der vorigen Kalkspatplatte im Natriumlicht bei einer numerischen Apertur von 0,85 etwa darstellt. Die Platte ist etwas gegen die Achse des Objectives geneigt. Nach der einen Seite sind bis zum Rande 37, nach der andern 27 dunkle Hyperbeln zu erkennen. Wenn das annähernd in der Mitte befindliche Kompensationskreuz bis zum Rande des Sehfeldes verlagert würde, so würden danach wenigstens 64 dunkle Barren innerhalb des Feldes auftreten, welche vom Kreuz beginnend einen von  $\lambda$  zu  $\lambda$  wachsenden Gangunterschied haben.



Da die Ausmaße der Kalkspatkompensatorplatte dieselben sind wie die der Quarzplatte der Erstkonstruktion, so kann die gleiche mechanische Dreh- und Meßvorrichtung benutzt werden wie bei dieser. Gegenüber dem Quarzkomparator mit 10 mm Einzeldicke hat der neue Kalkspatkompensator also den Vorteil, daß er sich in den für optische Hilfspräparate an jedem modernen Polarisationsmikroskop vorgesehenen Tubusschlitz dicht unter dem Tubusanalysator einschieben läßt. Es steht damit zum Gebrauch am Polarisationsmikroskop ein Drehkompensator von bisher unbekannt großem Meßbereich zur Verfügung. Die nach Formel (1) berechnete Funktionstafel enthält für  $i = 0-75^\circ$  die Gangunterschiede in  $\mu\mu$  für jedes Zehntelgrad und für die Wellenlängen Tabelle III. Fehler  $d(\Delta s)$  in  $\mu\mu$  des Gangunterschiedes  $\Delta s$  einer Drehkompensatorplatte aus zwei 1 mm dicken gekreuzten Kalkspatplatten || opt. A. für einen Fehler  $di = 0,05^\circ$  im Neigungswinkel  $i$ .

$i$	$d(\Delta s)$	$\Delta s$	%
	$\mu\mu$		
$10^\circ$	20,00	2006,96	0,97
$30^\circ$	55,65	17451,56	0,32
$65^\circ$	68,0	66665	0,10

der  $C$ -,  $D$ - und  $F$ -Linie. Die größten Gangunterschiede sind dabei etwa 119, 133 und 164 Wellenlängen. An Stelle der umfangreichen Tafel ist in Fig. 1 bei  $C$  wieder die Gangunterschiedskurve für Natriumlicht wiedergegeben. Auch diese Kurve zeigt die Eigentümlichkeit der beiden andern Kurven  $D$  und  $Q$  der gleichen Figur, daß die Krümmung im oberen Teil nach unten konkav wird. Nach anfänglichem Fallen ergibt sich also auch hier ein Wiederansteigen der Meßgenauigkeit.

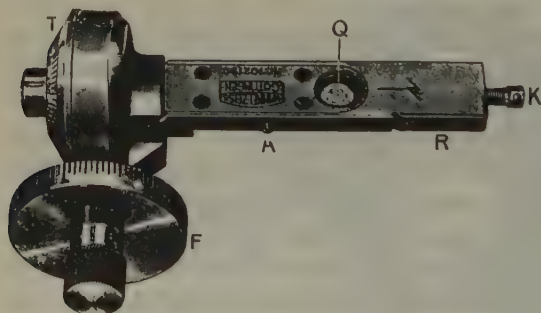


Fig. 4.  $Q$  = Quarz- bzw. Kalkspatplatte,  $A$  = Anschlagschraube,  $K$  = Klemmschraube,  $F$  = Trommel für Feinablesung,  $T$  = Teiltrommel.

Die theoretischen Meßfehler für eine Abweichung im Winkel  $i$  von  $0,05^\circ$  sind in Tab. III zusammengestellt. Die Ergebnisse einer praktischen Prüfung der Meßgenauigkeit im Natriumlicht enthält Tabelle IV. Ein Vergleich der Prozentzahlen in beiden Tabellen zeigt,

Tabelle IV. Vergleich der berechneten  $\Gamma_{\text{ber.}}$  und gemessenen  $\Gamma_{\text{gem.}}$  Gangunterschiede einer Kompensatorplatte aus Kalkspat,  $D = 1 \text{ mm}$  Einzeldicke im Natriumlicht.

$n \lambda$	$\Gamma_{\text{ber.}}$	$\Gamma_{\text{gem.}}$	$\Gamma_{\text{ber.}} - \Gamma_{\text{gem.}}$	%
	$\mu\mu$			
5 $\lambda$	2946,5	2949,6	- 3,1	0,11
10 $\lambda$	5893	5896,5	- 3,5	0,06
20 $\lambda$	11786	11795	- 9	0,08
30 $\lambda$	17679	17691	- 12	0,07
40 $\lambda$	23572	23553	+ 19	0,08
50 $\lambda$	29465	29468	- 3	0,01
60 $\lambda$	35358	35367	- 9	0,03
70 $\lambda$	41251	41286	- 35	0,08
80 $\lambda$	47144	47202	- 58	0,12
90 $\lambda$	53037	53097	- 60	0,11
100 $\lambda$	58930	58877	+ 53	0,09
110 $\lambda$	64823	64638	+ 185	0,29
120 $\lambda$	70710	70536	+ 174	0,25
130 $\lambda$	76609	76455	+ 154	0,20

daß die Meßergebnisse praktisch (Mittel 0,113%) genauer sind als theoretisch (Mittel 0,463%) angenommen. Dies erklärt sich aus dem Umstand, daß die dunklen Interferenzstreifen bei den höheren Gangunterschieden besonders scharf ausgebildet und begrenzt sind. — Vergleiche hierzu die scharfen Kurven von Fig. 3. — Die Einstellgenauigkeit auf das Fadenkreuz beträgt infolgedessen 0,01–0,02°. Man kann demnach in Formel (2) für die Kalkspatplatte setzen  $di = 0,013^\circ$ . Durch die seit längerer Zeit erfolgte Verbesserung der Dreheinrichtung hinsichtlich ihrer Ablesegenauigkeit läßt sich eine solche Einstellgenauigkeit wirklich ausnutzen. Der in den Figuren 4 und 5 dargestellte Drehkompensator

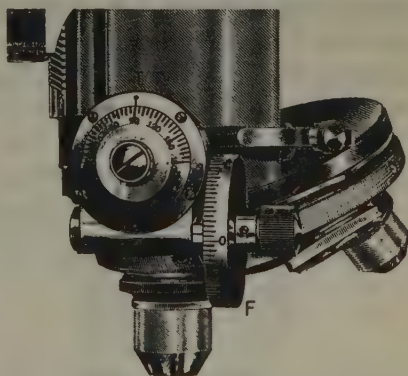


Fig. 5. Drehkompensator im Tubusausschub eines Polarisationsmikroskopes.  $T$  Hauptteilung,  $F$  Feinablesung.

läßt an der in große Intervalle von  $0,05^\circ$  geteilten Trommel  $F$  durch Schätzung der Zehntel die Ablesung von  $0,005^\circ$  noch zu, so daß die  $0,01^\circ$  sicher erhalten werden können. Eine Lupe ist für die Ablesung nicht erforderlich.

### III. Kompensation und Dispersion der Doppelbrechung.

Die vollständige Aufhebung des Gangunterschiedes einer doppelbrechenden Kristallplatte durch einen Kompensator erkennt man daran, daß bei Beleuchtung mit weißem Licht ein dunkler Streifen im Sehfeld der Polarisationseinrichtung, z. B. eines Polarisationsmikroskopes, auftritt. Ein vollständig dunkler Streifen kann aber nur dann entstehen, wenn die Dispersion der Doppelbrechung des Kompensators und diejenige der zu kompensierenden Kristallplatte einander gleich oder doch nur wenig verschieden voneinander sind. Da es sich bei der Kompensation um die Kombination von zwei verschiedenen Kristallplatten mit im allgemeinen verschiedener Dispersion der Doppelbrechung, nämlich dem Kompensator und der kompensierten Kristallplatte, handelt, so kann man zur Untersuchung der im weißen Licht an der Kompensationsstelle auftretenden Erscheinungen die a. a. O.<sup>1)</sup> abgeleitete Formel (1) für die resultierende relative Dispersion der Doppelbrechung  $N$  anwenden:

$$N = \frac{N_1 \cdot N_2 (\Gamma_1^D - \Gamma_2^D)}{N_2 \cdot \Gamma_1^D - N_1 \cdot \Gamma_2^D}. \quad (3)$$

Hierin bedeuten im vorliegenden Falle  $N_1$  die relative Dispersion der Doppelbrechung der Kompensatorplatte,  $\Gamma_1^D$  deren Gangunterschied für die  $D$ -Linie bei der Kompensation,  $N_2$  und  $\Gamma_2^D$  die entsprechenden Zahlen für die Kristallplatte. Wenn die Dispersion der Doppelbrechung des

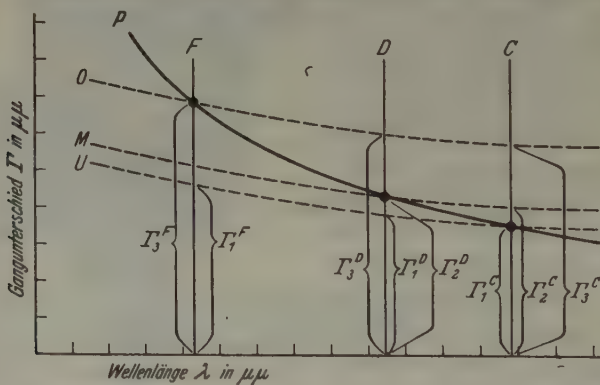


Fig. 6.

Kompensators von derjenigen der Kristallplatte deutlich verschieden ist, so kann eine vollständige Kompensation innerhalb des Spektrums des weißen Lichtes immer nur für eine bestimmte Wellenlänge  $\lambda_0$  eintreten. In Figur 6 stellen die drei dicken Punkte auf den Ordinaten

1) A. Ehringhaus, Z. Kristallogr. **75** (1930) 180.

für die  $F$ -,  $D$ - und  $C$ -Linie drei solcher Kompensationsorte dar.  $P$  ist die Dispersionskurve der Gangunterschiede der Kristallplatte,  $O$ ,  $M$  und  $U$  drei Dispersionskurven der Gangunterschiede der Kompensatorplatte in den zur Kompensation der hervorgehobenen Wellenlängen erforderlichen drei verschiedenen Stellungen. Von der für das Auge hellsten Stelle des Spektrums, der  $D$ -Linie, aus ergibt sich nach innen (Richtung kleiner Neigungswinkel des Kompensators, also kleinerer Gangunterschiede  $\Gamma$ ) ein Wandern der Kompensationswellenlänge zu kleineren Werten und umgekehrt nach außen (Richtung größerer  $\Gamma$ ) zu größeren Werten. Die als Differenzen der Ordinaten der Kurven  $O$ ,  $M$  und  $U$  gegenüber den Ordinaten der Kurve  $P$  entstehenden Dispersionskurven der restlichen Gangunterschiede verhalten sich also ganz entsprechend wie die  $\Gamma$ -Kurven solcher Kristalle, deren Doppelbrechung an sich schon bei irgend einer Stelle im sichtbaren Spektrum durch Null geht. Wie a. a. O.<sup>1)</sup> abgeleitet, wird die relative Dispersion der Doppelbrechung  $N$  solcher Kristalle dargestellt durch die Formel

$$N = \frac{\lambda_0^2 - \lambda_2^2}{\lambda_0^2 \cdot \lambda_2^2} \cdot \frac{\lambda_3^2 \cdot \lambda_1^2}{\lambda_3^2 - \lambda_1^2}. \quad (4)$$

Hierin ist  $\lambda_0$  die Wellenlänge, für welche die Doppelbrechung, bzw. in unserem Falle der Gangunterschied, gleich Null wird und  $\lambda_1$ ,  $\lambda_2$  und  $\lambda_3$  die Wellenlängen in  $\mu\mu$  für die  $F$ -,  $D$ - und  $C$ -Linie. Um das Verständnis für das Folgende zu erleichtern, seien die aus Formel (4) an der genannten Stelle errechneten Tabellen 15 und 17<sup>2)</sup> hier als Tab. V und VI wiedergegeben.

Tabelle V. Relative Dispersion der Doppelbrechung  $N$  für bestimmte Werte  $\lambda_0$ .

$\lambda_0$ in $\mu\mu$	$N$	$\lambda_0$ in $\mu\mu$	$N$
400	-1,76	598,6	+ 0,046
486,1 ( $F$ )	-0,71	656,3 ( $C$ )	+ 0,29
580	-0,049	778,6	+ 0,64
589,3 ( $D$ )	$\mp 0$	800	+ 0,69

Wird in Formel (3) durch passende Einstellung des Kompensators  $\Gamma_1^D = \Gamma_2^D$ , so wird der Zähler und infolgedessen auch  $N = 0$ . Aus Tab. VI erkennt man, daß in diesem Falle Chromocyklitfarben auftreten. Wenn also  $N_1$  nicht gleich  $N_2$  ist, so erscheinen bei jeder Kompensation einer doppelbrechenden Kristallplatte durch einen Kompensator an der Kompensationsstelle Chromocyklitfarben.

1) Neues Jb. f. Mineral., Geol. Paläont. **43**, 575, Formel (2). 1920.

2) l. c. 576 u. 578.



Tabelle VI. Änderung des Charakters der Interferenzfarben mit dem Wandern der Kompensationsstelle  $\lambda_0$  innerhalb des sichtbaren Spektrums.

Bezeichnung der Farben- folge	Farbbezeich- nung für $\lambda_0$	$\lambda_0$ in $\mu\mu$	$N$	
Brucitfarben	Ultraviolett	(Jenseits 342)	— 10,0	bis — 3,0
Leukocyklitfarben	Lavendelgrau	342—397	— 3,0	» — 1,86
Andreasberger Farben	Violett	397—424	— 1,86	» — 1,40
	Blau	424—492	— 1,40	» — 0,66
	Grün	492—575	— 0,66	» — 0,076
	Gelb-Orange	575—647	— 0,076	» + 0,26
Chromocyklitfarben	Rot	647—723	+ 0,26	» + 0,51
	Dunkelrot- Braunrot	723—800	+ 0,51	» + 0,69

Wie wir weiter unten erkennen werden, macht sich dies allerdings erst bei hohen Gangunterschieden störend bemerkbar.

Bekanntlich sieht das Auge bei hohen Gangunterschieden überhaupt keine unterschiedlichen Interferenzfarben mehr, sondern das immer gleich erscheinende Weiß höherer Ordnung. Erst bei Annäherung an die Kompensationsstelle treten sichtbare Interferenzfarben auf, welche von dem Ort der vollständigen Kompensation aus beiderseits in einer Anzahl von Ordnungen bis zum Weiß höherer Ordnung ansteigen. Dem der Kompensationsstelle für die  $D$ -Linie entsprechenden Farbstreifen schließen sich beiderseits zunächst Interferenzfarben an, welche aus je einer der in den Tabellen V und VI enthaltenen Farbenfolgen stammen. Auf der einen Seite schließen sich also, entsprechend der Verlagerung von  $\lambda_0$ , über weitere Chromocyklitfarben überrnormale und auf der andern Seite über weitere Chromocyklitfarben sowie Andreasberger-, Leukocyklitfarben unternormale Interferenzfarben an. Wie sich diese unter den verschiedenen möglichen Verhältnissen beiderseits von der Abszisse für die  $D$ -Linie verteilen, läßt sich aus einer weiteren Diskussion der Formel (3) erkennen, wenn wir diese etwas umformen. Für die Farben in nicht zu großer Entfernung von der Kompensationsstelle  $\Gamma^D = 0$  ist der Gangunterschied der Kristallplatte nur um wenige Wellenlängen kleiner (außen, bei größeren Winkelwerten  $i$ ) bzw. größer (innen, bei kleineren Winkelwerten  $i$ ) als der Gangunterschied des Kompensators. Man kann also setzen  $\Gamma_1^D - \Gamma_2^D = \pm m\lambda$ , wo  $m$  irgendeine Zahl zwischen 0 und 4 etwa sein kann;  $\lambda = 589,3 \mu\mu$ . Durch Einsetzen dieses Wertes in Formel (3) erhält man:

$$N = \frac{N_1 N_2 \pm m\lambda}{\Gamma_1^D (N_2 - N_1) \pm N_1 m\lambda}.$$

Division von Zähler und Nenner mit  $\pm N_1 m \lambda$  ergibt:

$$N = \frac{N_2}{\frac{\Gamma_1^D}{\pm m \lambda} \left( \frac{N_2}{N_1} - 1 \right) + 1}. \quad (5)$$

Da stark von den normalen abweichende Interferenzfarben nur bei wesentlich verschiedenen Werten von  $N_1$  und  $N_2$  und bei hohen Gangunterschieden zu erwarten sind, können wir annehmen, daß  $N_1$  wesentlich  $\geq N_2$  und daß  $\Gamma_1^D$  so viel größer ist als  $m \lambda$ , daß das Vorzeichen von  $N$  nur von dem Verhalten des Klammerausdruckes im Nenner abhängt.  $\frac{\Gamma_1^D}{m \lambda}$  wird auf jeden Fall größer sein als 4 und  $\frac{N_2}{N_1} < 0,75$  oder  $> 1,25$  je nachdem  $N_2$  kleiner oder größer ist als  $N_1$ . Der Wert  $N_1$  des Kompensators ist in unserem Falle immer positiv. Je nachdem ob  $N_2$  positiv oder negativ ist, erhält man für die Interferenzfarben außen und innen von der Nullstelle für  $D$ -Licht die in Tab. VII zusammengestellten Kombinationen. Es zeigt sich, daß die  $N$ -Werte außen immer das entgegengesetzte

Tabelle VII. Relative Dispersion der Doppelbrechung  $N$  außerhalb und innerhalb der Kompensationsstelle für Natriumlicht bei Kompensation von hohen Gangunterschieden.

Außen					Innen				
$N_2$	$N_1$	$\frac{N_2}{N_1}$	$N$	Farben	$N_2$	$N_1$	$\frac{N_2}{N_1}$	$N$	Farben
+	$< N_2$	$> +1$	+	übernormal	+	$< N_2$	$> +1$	-	unternormal
+	$> N_2$	$< +1$	-	unternormal	+	$> N_2$	$< +1$	+	übernormal
-	$< N_2$	$> -1$	+	übernormal	-	$< N_2$	$> -1$	-	unternormal
-	$> N_2$	$< -1$	+	übernormal	-	$> N_2$	$< -1$	-	unternormal

Vorzeichen haben wie innen. Dieses Verhalten wurde bei der Kompensation von verschiedenen Kristallplatten, deren  $N$ -Werte genügend weit von demjenigen der Kompensatorplatte abweichen, bestätigt gefunden. So zeigt z. B. eine Kalkspatplatte parallel zur optischen Achse von etwa 0,34 mm Dicke bei Kompensation durch den Kalkspatkompensator mit 1 mm Einzeldicke außen unternormale und innen übernormale Farben.  $N_1$  ist hier + 39,5 und  $N_2 = 23,6$ . Die gleiche Platte zeigt dieselben Farben noch auffälliger mit dem Quarzkomparator der Einzeldicke 10 mm + zugeschalteter Quarzplatte  $d = 4,3$  mm.  $N_1$  ist bei der letzten Kombination etwa + 340.

Um die Erscheinungen bei der Kompensation hoher Gangunterschiede möglichst anschaulich darzustellen, wollen wir die Dispersionskurven der Gangunterschiede für vier bestimmte Beispiele

und für die zugehörigen Kompensatorstellungen ausrechnen und graphisch darstellen. Mit dem Kalkspatdrehkompensator sollen je zwei Kalkspat- und Quarzplatten  $\parallel c$  kompensiert werden, von denen die zweite Platte einer Art die doppelte Dicke, also den doppelten Gangunterschied der ersten hat. Die genauen Werte sind in den im folgenden aufgestellten Tabellen angegeben. Für fünf verschiedene Spektrallinien wurden als Produkt aus Dicke und Doppelbrechung die Gangunterschiede der vier Kristallplatten berechnet. Für drei Spektrallinien, nämlich *C*, *D* und *F*, konnten die den Werten  $\Gamma_1^D = \Gamma_2^D$  zugehörigen Dispersionskurven der Gangunterschiede der Kompensatorplatte einfach aus der Funktions-tafel entnommen werden. Ebenso für einige ihrer nach oben und unten verlagerten  $\Gamma$ -Kurven  $\Gamma_1^D - \Gamma_2^D = \pm m \lambda_D$ , wo *m* bei den dünnen Platten nur = 1, bei den dicken = 1, 2, 3 und gewählt wurde. Wegen der hohen Doppelbrechung und deren starken Änderung innerhalb der Kalkspatkompensatorplatte konnten die Gangunterschiede der weiter nach außen liegenden Spektrallinien *B* und *G* nicht durch lineare Extrapolation erhalten werden. Sie wurden deshalb aus der quadratischen Formel

Tabelle VIII. Gangunterschiede in  $\mu\mu$  einer Kalkspatplatte  $\parallel c$ ,  $d = 0,105525$  und einer Quarzplatte  $\parallel c$ ,  $d = 1,992$  mm und deren Differenzen gegen die Gangunterschiede der drei Kompensatorstellungen  $\Gamma_1^D = \Gamma_2^D$  und  $\Gamma_1^D - \Gamma_2^D = \pm 1 \lambda_D$ .

$\lambda$	$\Gamma_1$	$\Gamma_2$	$\Gamma_1 - \Gamma_2$	$\Gamma_2$	$\Gamma_1 - \Gamma_2$
Kalkspat 0,105525			Quarz 1,992		
<i>G</i>	18793	19170	— 377	18810	— 17
<i>F</i>	18494	18687	— 193	18502	— 8
<i>D</i>	18147	18147	0	18147	0
<i>C</i>	18000	17921	+ 79	17962	+ 38
<i>B</i>	17948	17826	+ 122	17924	+ 24
$\Gamma_1 + \lambda_D$					
<i>G</i>	19403	19170	+ 233	18810	+ 593
<i>F</i>	19094	18687	+ 407	18502	+ 592
<i>D</i>	18736	18147	+ 589	18147	+ 589
<i>C</i>	18584	17921	+ 663	17962	+ 622
<i>B</i>	18530	17826	+ 704	17924	+ 606
$\Gamma_1 - \lambda_D$					
<i>G</i>	18184	19170	— 986	18810	— 626
<i>F</i>	17894	18687	— 793	18502	— 508
<i>D</i>	17558	18147	— 589	18147	— 589
<i>C</i>	17415	17921	— 506	17962	— 547
<i>B</i>	17365	17826	— 461	17924	— 559

$\Gamma = k + a/\lambda^2$  gewonnen. Die beiden Konstanten  $k$  und  $a$  wurden aus den Tafelwerten für  $C$  und  $F$  berechnet. Die Formel liefert für innerhalb von  $C$  und  $F$  und etwas außerhalb liegende Wellenlängen die Gangunterschiede  $\Gamma$  mit einer Genauigkeit von etwa 0,017%.

Tabelle VIIIa. Relative Dispersion der Doppelbrechung  $N$  der restlichen Gangunterschiede  $\Gamma_1 - \Gamma_2$  von Tabelle VIII.

	Kalkspat			$N$	Quarz		
	$\Delta D$	$\Delta F - \Delta C$			$\Delta D$	$\Delta F - \Delta C$	$N$
$\Gamma_1^D - \Gamma_2^D = 0$	0	-272	0		0	-46	0
$\Gamma_1^D - \Gamma_2^D = +\lambda_D$	589	-256	-2,30		589	-30	-19,63
$\Gamma_1^D - \Gamma_2^D = -\lambda_D$	589	+287	+2,05		589	+39	+15,40

Tabelle IX. Gangunterschiede in  $\mu\mu$  einer Kalkspatplatte  $\parallel c$ ,  $d = 0,21105$  und einer Quarzplatte  $\parallel c$ ,  $d = 3,984$  mm und deren Differenzen gegen die Gangunterschiede der sechs Kompensatorstellungen  $\Gamma_1^D = \Gamma_2^D$  und  $\Gamma_1^D - \Gamma_2^D = m\lambda$ ;  $m = +1$  bis  $+3$  und  $-1$  bis  $-2$ .

$\lambda$	$\Gamma_1$	$\Gamma_2$	$\Gamma_1 - \Gamma_2$	$\Gamma_1$	$\Gamma_1 - \Gamma_2$
			Kalkspat 0,21105	Quarz 3,984	
$G$	37584	38339	-791	37621	-73
$F$	36967	37375	-408	37003	-36
$D$	36294	36294	0	36294	0
$C$	36007	35843	+164	35924	+83
$B$	35906	35653	+253	35848	+158
$\Gamma_1 + \lambda_D$					
$G$	38157	38339	-182	37621	+536
$F$	37567	37375	+192	37003	+564
$D$	36883	36294	+589	36294	+589
$C$	36592	35843	+749	35924	+668
$B$	36489	35653	+836	35848	+641
$\Gamma_1 + 2\lambda_D$					
$G$	38763	38339	+424	37621	+1142
$F$	38165	37375	+790	37003	+1162
$D$	37473	36294	+1179	36294	+1179
$C$	37177	35843	+1334	35924	+1253
$B$	37073	35653	+1420	35848	+1225
$\Gamma_2 + 3\lambda_D$					
$G$	39372	38339	+1033	37621	+1751
$F$	38765	37375	+1390	37003	+1762
$D$	38062	36294	+1768	36294	+1768
$C$	37762	35843	+1919	35924	+1838
$B$	37656	35653	+2003	35848	+1808



Tab. IX (Fortsetzung).

$\lambda$	$\Gamma_1$	$\Gamma_2$	$\Gamma_1 - \Gamma_2$	$\Gamma_2$	$\Gamma_1 - \Gamma_2$
$\Gamma_1 - \lambda_D$					
<i>G</i>	36940	38339	-1399	37621	-681
<i>F</i>	36368	37375	-1007	37003	-635
<i>D</i>	35705	36294	-589	36294	-589
<i>C</i>	35423	35843	-420	35924	-501
<i>B</i>	35323	35653	-330	35848	-525
$\Gamma_1 - 2\lambda_D$					
<i>G</i>	36332	38339	-2007	37621	-1289
<i>F</i>	35769	37375	-1606	37003	-1234
<i>D</i>	35115	36294	-1179	36294	-1179
<i>C</i>	34839	35843	-1004	35924	-1085
<i>B</i>	34741	35653	-912	35848	-1107

Tabelle IXa. Relative Dispersion der Doppelbrechung  $N$  der restlichen Gangunterschiede  $\Gamma_1 - \Gamma_2$  von Tabelle IX.

Kalkspat				Quarz			
$\Delta D$	$\Delta F - \Delta C$	$N$		$\Delta D$	$\Delta F - \Delta C$	$N$	
$\Gamma_1^D - \Gamma_2^D = 0$	0	-572	0	0	-119	0	
» » » $= +1\lambda_D$	589	-557	-1,06	589	-104	-5,65	
» » » $= +2\lambda_D$	1179	-544	-2,17	1179	-91	-12,96	
» » » $= +3\lambda_D$	1768	-529	-3,34	1768	-76	-23,26	
» » » $= -1\lambda_D$	-589	-587	+1,00	-589	-134	+4,40	
» » » $= -2\lambda_D$	-1179	-602	+1,96	-1179	-149	+7,91	

Die für die Kompensatorgangunterschiede  $\Gamma_1$  zur Extrapolation aufgestellten Formeln sowie die zugehörigen Neigungswinkel  $i$  der Kompensatorplatte sind in Tabelle X zusammengestellt.

Aus den Werten  $\Gamma_1 - \Gamma_2$  der Tabellen VIII und IX wurden die in den Tabellen VIIIa und IXa angegebenen Zahlen für den restlichen Gangunterschied  $\Delta D$  sowie die Differenzen der restlichen Gangunterschiede  $\Delta F - \Delta C$  entnommen und benutzt, um die relative Dispersion der Doppelbrechung  $N$  der restlichen Gangunterschiedskurven aus ihnen zu berechnen. Diese sind ebenfalls in den letztgenannten Tabellen aufgeführt. Eine wirklich bequeme Übersicht über das Verhalten der  $N$ -Werte in der Nähe der Kompensationsstelle bei hohen Gangunterschieden erhält man mit Hilfe der schon früher<sup>1)</sup> für ähnliche Untersuchungen benutzten graphischen Darstellung, bei welcher außer den

1) A. Ehringhaus, Beiträge zur Kenntnis der Dispersion der Doppelbrechung einiger Kristalle. Inaugur.-Diss. Göttingen 1916. — Neues Jb. f. Mineral., Geol., Paläont. 41 (1917) 350.

Tabelle X. Gleichungen  $\Gamma = k + a/\lambda^2$  für  $\Gamma_1$  entsprechend einer Neigung der Kompensatorplatte von  $i^\circ$  in den Tabellen VIII und IX.

		$i$
$\Gamma_1$	$\Gamma = 17399,656 + \frac{258\,586\,127,8}{\lambda^2}$	$30,618^\circ$
$\Gamma_1 + \lambda_D$	$\Gamma = 17964,211 + \frac{266\,961\,387,0}{\lambda^2}$	$31,134^\circ$
$\Gamma_1 - \lambda_D$	$\Gamma = 16832,885 + \frac{250\,734\,322,3}{\lambda^2}$	$30,095^\circ$
$\Gamma_1$	$\Gamma = 34840,34 + \frac{502\,515\,552,0}{\lambda^2}$	$44,462^\circ$
$\Gamma_1 + \lambda_D$	$\Gamma = 35407,11 + \frac{510\,367\,357,5}{\lambda^2}$	$44,868^\circ$
$\Gamma_1 + 2\lambda_D$	$\Gamma = 35976,40 + \frac{517\,224\,600,97}{\lambda^2}$	$45,270^\circ$
$\Gamma_1 + 3\lambda_D$	$\Gamma = 36543,08 + \frac{525\,024\,064,1}{\lambda^2}$	$45,672^\circ$
$\Gamma_1 - \lambda_D$	$\Gamma = 34274,36 + \frac{494\,663\,746,5}{\lambda^2}$	$44,057^\circ$
$\Gamma_1 - 2\lambda_D$	$\Gamma = 33708,8 + \frac{486\,811\,944,0}{\lambda^2}$	$43,648^\circ$

Gangunterschiedskurven  $\Gamma = f(\lambda)$  die Gangunterschiedsgeraden  $\Gamma = n\lambda$  ( $n = 1, 2, 3, 4 \dots$  ganze Zahlen) eingetragen sind.

Fig. 7 umfaßt die Gangunterschiede von 16000 bis 20000  $\mu\mu$ , innerhalb welchen Bereiches die Werte von Tabelle VIII sich bewegen. Die drei Kurven, welche durch die mit kleinen Kreisen gekennzeichneten

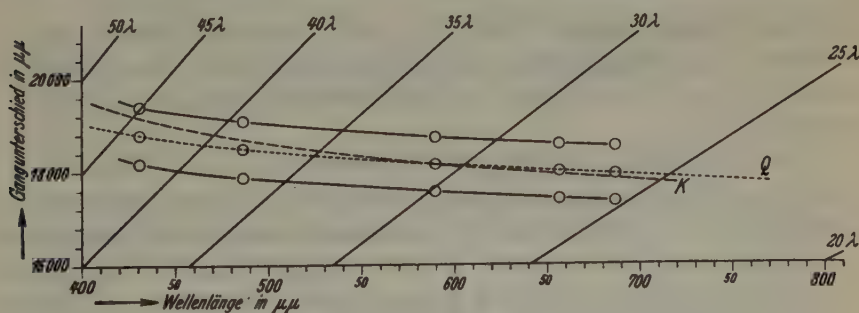


Fig. 7.

Punkte gehen, stellen die Kompensatorkurven  $\Gamma_1$ ,  $\Gamma_1 + \lambda_D$  und  $\Gamma_1 - \lambda_D$  dar. Die Gangunterschiedskurve  $Q$  der Quarzplatte mit 1,992 mm Dicke fällt innerhalb der Zeichengenauigkeit noch mit der mittleren Kurve  $\Gamma_1$  des Drehkompensators zusammen. Die Gangunterschiedskurve  $K$  der

0,105525 mm dicken Kalkspatplatte weicht dagegen im Rot und besonders im Blau und Violett schon wesentlich von der gleichen Kompensatorkurve ab. Sie nähert sich im Violett schon stark der Kompensatorkurve  $\Gamma_1 + \lambda_D$ . Man erkennt ferner, daß beim Wandern der Kompensatorkurve von unten nach oben ihr Schnittpunkt mit der Kurve  $K$  sich im sichtbaren Spektrum von Rot nach Violett verschiebt. Vgl. auch Fig. 6. Bei den im Mittel doppelt so großen Gangunterschieden in Fig. 8 zwischen 34000 und 40000  $\mu\mu$  ist auch die Abweichung der Kurve  $Q$  der 3,984 mm dicken Quarzplatte von der mittleren Kompensatorkurve schon deutlich erkennbar, während die Abweichung der nun 0,21105 mm dicken Kalkspatplatte so stark geworden ist, daß sie im Blau die nächst höher gelegene Kompensatorkurve  $\Gamma_1 + \lambda_D$  schneidet und sich im Violett

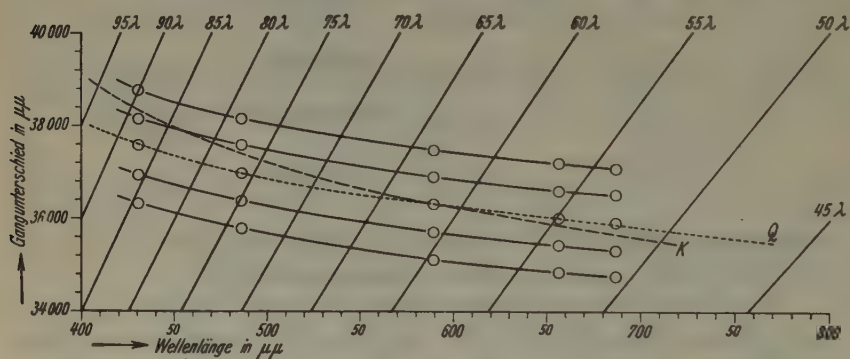


Fig. 8.

der noch höher liegenden Kurve  $\Gamma_1 + 2\lambda_D$  weitgehend nähert. Das Wandern des Schnittpunktes  $\lambda_0$  im Spektrum wird in Fig. 8 schon an der  $Q$ -Kurve eben merklich, an der  $K$ -Kurve dagegen ganz auffällig sichtbar.

Die Darstellung der Gangunterschiedskurven in den Figuren 7 und 8 zeigt uns deutlich, daß bei genügend hohen Gangunterschieden und bei starkem Unterschied in der Dispersion der Doppelbrechung bzw. der Gangunterschiede zwischen Kompensatorplatte und zu kompensierender Kristallplatte eine auch nur annähernd gleichzeitige Kompensation für alle Wellenlängen des sichtbaren Spektrums nicht eintreten kann. Hieraus folgt, daß mit stark anwachsendem Gangunterschied der zunächst noch im wesentlichen schwarze oder graue Kompensationsstreifen sich allmählich in Farben auflöst, die nach der Diskussion der Formel (3) auf S. 92–95 den Chromocyklitfarben angehören. Diese sehen zwar auffallend »bunt« aus, sind aber nicht so charakteristisch,

daß sie als Einzelfarbe ohne weitere Hilfsmittel sicher erkannt bzw. von manchen übernormalen oder unternormalen Farben unterschieden werden können. Wie man mit Hilfe der durch die Dispersion der Doppelbrechung hervorgerufenen Erscheinungen unter Benutzung der Werte  $N$  der relativen Dispersion der Doppelbrechung, in unserem Falle also der Dispersion der Gangunterschiedsdifferenzen zwischen Kompensator und Kompensandus, trotzdem zu einer richtigen Bestimmung der Kompen-

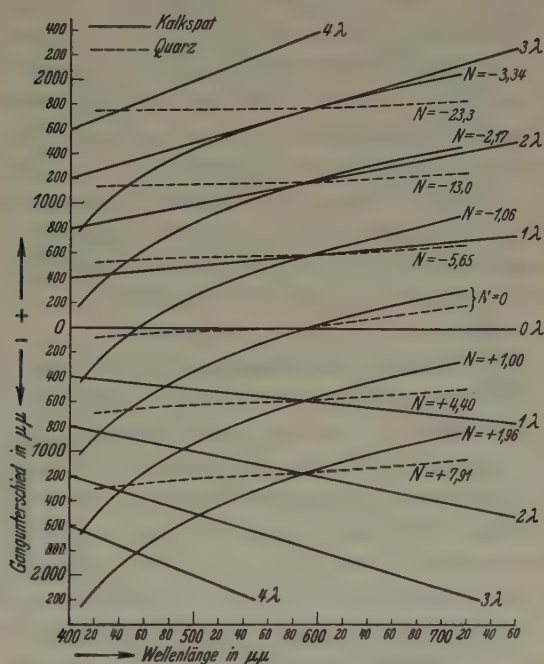


Fig. 9.

sationsstelle  $\lambda_0 = 589,3 \mu\mu$  und weiterer Stellen im Spektrum, beispielsweise der  $F$ - und  $C$ -Linie, kommen kann, wollen wir uns an den Figuren 9 und 6 klarmachen.

Um die auftretenden Erscheinungen möglichst deutlich zu erhalten, sind nur die stärkeren Gangunterschiede zwischen 34000 und 40000  $\mu\mu$  der Tabelle IX für die graphische Darstellung herangezogen. Die Werte  $\Gamma_1 - \Gamma_2$  dieser Tabelle für Kalkspat und für Quarz sind in das Schema der Geraden  $\Gamma = n\lambda$  der Fig. 9 eingetragen. Das zu jeder dieser Kurven der Restgangunterschiede gehörende  $N$  ist rechts neben der Kurve angegeben. Es zeigt sich zunächst, daß zwar die Quarzkurve (gestrichelt)



$N = 0$  noch ziemlich in der Nähe der Abszissenachse  $\Gamma = 0\lambda$  verläuft, die Kalkspatkurve  $N = 0$  (ausgezogen) jedoch schon so stark von dieser Achse abweicht, daß außer dem Schnittpunkt  $\lambda_0 = 589,3$  noch zwei weitere Schnittpunkte mit den Geraden  $\Gamma = n\lambda$  entstehen, und zwar mit den Geraden  $\Gamma = 1\lambda$  bei etwa 476 und  $\Gamma = 2\lambda$  bei etwa  $425 \mu\mu$ . Diese beiden Schnittpunkte entsprechen zwei dunklen Interferenzstreifen im Spektrum, welche außer der Kompensationsstelle, dem

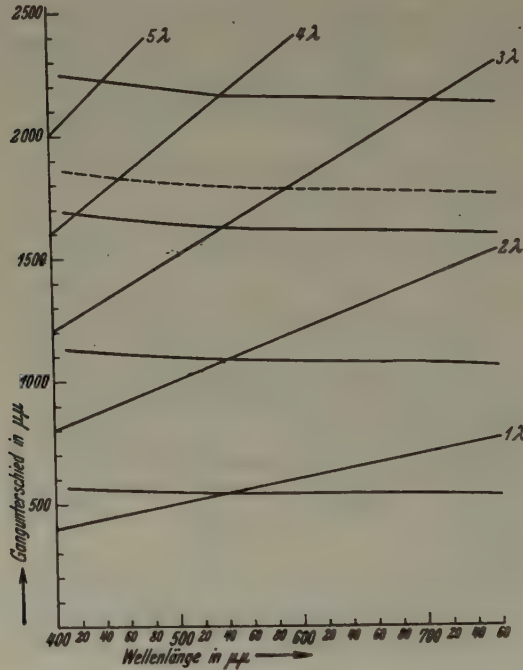


Fig. 10.

Schnittpunkt mit der Abszissenachse, als wirksame Farbenanteile in der zustande kommenden Interferenzfarbe ausfallen. Drei dunkle Interferenzstreifen im sichtbaren Spektrum ergeben bei den normalen Interferenzfarben von Quarzplatten eine Farbe, welche etwa dem Grün vierter Ordnung entspricht. Man erkennt dies durch Betrachtung der Fig. 10, in welcher für vier Quarzplatten  $\parallel c$  die Dispersionskurven der Gangunterschiede für die Farben Rot I., II., III. und IV. Ordnung als ausgezogene Kurven eingetragen sind. Zwischen der 3. und 4. Kurve ist eine gestrichelte Kurve eingezeichnet, die ungefähr solche Gangunterschiede hat, daß außer einem dunklen Streifen im Gelb ein weiterer

im Blau entsteht. Man erkennt ferner ohne weiteres, daß bei stärkerer Dispersion, also hauptsächlich einem schnelleren Anstieg der gestrichelten Kurve im Blau und Violett, noch ein dritter Schnittpunkt im tiefen Violett entsteht, ohne daß die Lage der andern beiden Punkte sich erheblich ändert. Hieraus folgt, daß der Kalkspatkurve  $N = 0$  in Fig. 9 nur eine bunte (und zwar bläulich grüne) Interferenzfarbe, aber kein dunkler Streifen entsprechen kann. Bei der wirklichen Kompensation der 0,21405 mm dicken Kalkspatplatte mit dem Kalkspatkompensator zeigt sich nun innerhalb der Interferenzfarbenstreifen an der Kompensationsstelle doch ein annähernd ganz dunkler Streifen. Genaue Messungen der Gangunterschiede an der Stelle dieses Streifens im monochromatischen Licht der *C*-, *D*- und *F*-Linie ergeben aber, daß es sich hier nicht um den bei niedrigen Gangunterschieden auftretenden dunklen Kompensationsstreifen, sondern um einen in diesem Falle ebenfalls dunklen Streifen einer Leukocyklitfarbenfolge handelt. A. a. O.<sup>1)</sup> wurde aus der im vorigen als (3) wiedergegebenen Formel berechnet, daß den reinen Leukocyklitfarben eine relative Dispersion der Doppelbrechung  $N = -2,13$  entspricht. Die in Fig. 9 mit  $N = -2,17$  bezeichnete Kurve hat nahezu diesen Wert. Sie schmiegt sich innerhalb des Bereiches von 486 bis 720  $\mu\mu$  ziemlich eng an die Gerade  $\Gamma = 2\lambda$  an, so daß die meisten Farben fast ausgelöscht oder stark geschwächt werden. Der an dieser Stelle entstehende Interferenzstreifen ist infolgedessen so dunkel, daß er ohne weiteres mit einem dunklen Kompensationsstreifen verwechselt werden kann. Für die Quarzplatte (gestrichelte Kurven) liegt der Leukocyklitstreifen, wie man an den  $N$ -Werten erkennt, offenbar annähernd in der Mitte zwischen der Abszissenachse und der Geraden  $\Gamma = 1\lambda$ , also etwa zusammenfallend mit der nicht gezeichneten Geraden  $\Gamma = \frac{1}{2}\lambda$ . Bei dieser Kurve wirken alle Spektralfarben fast mit voller Intensität an dem Zustandekommen der Interferenzfarbe mit. An Stelle eines schwarzen bildet sich in diesem Falle demnach ein weißer Leukocyklitstreifen aus.

Wenn der Unterschied in den beiden Werten  $N_1$  des Kompensators und  $N_2$  des Kompensandus ungefähr derselbe ist wie bei dem Kalkspatkompensator und der Quarzplatte, so zeigt sich innerhalb der Leukocyklitstelle (kleinere  $\imath$ ) eine entgegengesetzte Anordnung der Interferenzfarben wie außerhalb (größere  $\imath$ ). Die Außenfarbenfolge ist innen Rot, außen Blau, die Innenfarbenfolge umgekehrt, innen Blau, außen Rot. Hierbei sollen die Bezeichnungen Rot und Blau nur den Unterschied

1) Neues Jb. f. Mineral., Geol., Paläont. 43 (1920) 574—582.

in der Anordnung, nicht aber die genaue Charakterisierung der Interferenzfarbe angeben. An der oben zitierten Stelle wurde gezeigt, daß die reine Leukocyklitfarbenfolge die Grenze darstellt, an welcher die eben erwähnte Umkehr der Farbenanordnung stattfindet. Ist das  $N$  der restlichen Gangunterschiedskurve negativ und größer als  $-2,13$ , so ist die Reihenfolge der Farbtöne die der Brucitfarben, (vgl. Tab. VI) nämlich Blau, Grün, Gelb, Rot, eine Folge, welche auch der normalen Interferenzfarben entspricht. Werden die Zahlen  $N$  dagegen kleiner als  $-2,13$ , und zwar anfangs negativ, um durch Null hindurch zu wachsenden positiven Werten anzusteigen, so ergibt sich als Reihenfolge der Farbtöne die der Andreasberger Farben (Tab. VI) mit Rot, Gelb, Grün, Blau, ganz entsprechend derjenigen des normalen Dispersionsspektrums eines Glasprismas. Die Umkehr der Farbenfolge an der Leukocyklitstelle bei der Kompensation wird auch durch das Verhalten der restlichen Gangunterschiedskurven der Platte in Fig. 9 bestätigt. Verfolgt man die Kurven von unten nach oben beginnend mit  $N = +1,96$ , so erkennt man, daß die Neigungstangenten der Kurven zunächst von Rot bis zu Violett immer einen größeren Winkel mit der Richtung der Abszissenachse bilden als die in gleicher mittlerer Höhe liegende Gerade  $I' = n\lambda$ . Bei der Leukocyklitstelle, hier also etwa bei  $N = -2,17$ , nähern sich im Rot die Tangentenrichtungen schon stark der Richtung der Geraden  $I' = 2\lambda$ . Die Tangenten der darüberliegenden Kurve  $N = -3,34$  haben dagegen im Rot bis Orange schon eine geringere Neigung als die zugehörige Gerade  $I' = 3\lambda$ . Die Kurven mit noch größeren negativen  $N$  nehmen auf immer ausgedehnterem Bereich eine geringere Tangenten- neigung an als die in Betracht kommenden Geraden  $I' = n\lambda$ . Die Umkehr der Lage der  $I'$ -Kurve zu den eben genannten Geraden bedeutet auch eine Umkehr der Reihenfolge der Farbtöne.

Aus den vorigen Betrachtungen folgt zunächst die Tatsache, daß bei der Kompensation sehr hoher Gangunterschiede im weißen Licht kein dunkler Kompensationsstreifen mehr auftritt, welcher eindeutig die wirkliche Kompensationsstelle anzeigt. Man kann deshalb auch beim Übergang zu Messungen der Gangunterschiede im monochromatischen Licht nicht denjenigen dunklen Interferenzstreifen genau angeben, welcher der vollständigen Kompensation zu Null entspricht. Da die Lage der Leukocyklitstelle als schwarzer oder weißer Streifen ziemlich sicher zu erkennen ist, besonders gut, wenn man außerdem auf die beiderseits von dieser Stelle stattfindende Umkehr der Farbtöne achtet, so geht man am besten von dieser Stelle aus. Man mißt zunächst die Gangunterschiede an der

Leukocyklitstelle im monochromatischen Licht der  $C$ -,  $D$ - und  $F$ -Linie. Da nun für die Leukocyklitfarben der Wert  $N$  mit  $-2,43$  bekannt ist, so kann man diesen benutzen, um mit Hilfe der weiter bekannten Werte  $N_1$ ,  $N_2$  und  $\Gamma_1^D$  den Faktor  $m$  aus Formel (5) zu berechnen.  $N_1$  des Kompensators kann für den bei der Einstellung im Natriumlicht erhaltenen Neigungswinkel aus der Funktionstafel berechnet werden.  $N_2$  wird aus den durch die Messung erhaltenen Werten  $\Gamma_C$ ,  $\Gamma_D$  und  $\Gamma_F$  ausgerechnet. Es ist

$$\frac{\Gamma_D}{\Gamma_F - \Gamma_C} = \frac{d \cdot \Delta D}{d(\Delta F - \Delta C)} = N;$$

$\Delta D$ ,  $\Delta F$  und  $\Delta C$  sind die Doppelbrechungen für die entsprechenden Spektrallinien.  $\Gamma_1^D$  ist aus der Messung ebenfalls bekannt. Die nach  $m$  aufgelöste Formel (5) lautet:

$$m = \frac{N(N_2 - N_1) \Gamma_1^D}{N_2(N_1 - N) \lambda_D}. \quad (6)$$

Hat man die richtige Leukocyklitstelle gewählt, so erhält man mit  $m$  die Anzahl Natriumwellenlängen, um welche die dem Leukocyklitstreifen entsprechende restliche Gangunterschiedskurve (nach Fig. 9) bei der Abszisse  $\lambda_0 = 589,3$  von der Abszissenachse entfernt liegt. Man kennt jetzt hierdurch auch die Lage der Abszissenachse und damit die Stelle, durch welche die gesuchte richtige Gangunterschiedskurve im Gesichtsfeld des Polarisationsmikroskops geht. Durch Wiederholung der Messung der Gangunterschiede im Licht der  $C$ -,  $D$ - und  $F$ -Linie an der so ermittelten Stelle bekommt man dann die richtigen Gangunterschiede, welche einer vollständigen Kompensation für die genannten Wellenlängen entsprechen. Da man für  $N$  an der Abszisse  $\lambda_0 = 589,3$  immer Null bekommt, weil  $\Gamma_1^D = \Gamma_2^D$  und der Faktor im Zähler der Formel (3)  $\Gamma_1^D - \Gamma_2^D$  und demnach der Zähler und  $N$  selbst gleich Null werden, so kontrolliert man die Richtigkeit der gemessenen Gangunterschiedswerte am besten durch benachbarte bekannte  $N$ -Werte. Man kann hierzu die beiden für die  $C$ - und  $F$ -Linie gemessenen Gangunterschiede benutzen und die  $N$ -Werte der beiden restlichen Gangunterschiedskurven berechnen, welche durch die Abszissen  $\lambda_0 = 486,1$  und  $\lambda_0 = 656,3$  gehen. Wie aus Tabelle V hervorgeht, muß das  $N$  für die durch die genannten Punkte gehenden restlichen Gangunterschiedskurven den Wert  $+0,29$  bzw.  $-0,71$  annehmen. Wenn dies in ziemlicher Annäherung zutrifft, so kann man sicher sein, mit der dazwischenliegenden Gangunterschiedskurve die richtigen Kompensationswerte gefunden zu haben. Die Berechnung der beiden letztgenannten  $N$ -Werte geschieht, wie aus Fig. 6 leicht abzulesen ist, wie folgt:



$$N_{556} = \frac{I_1^D - I_2^D}{I_1^F - I_2^F} \quad (+0,29) \quad (7)$$

$$N_{486} + \frac{I_2^D - I_2^C}{I_1^C - I_3^C} \quad (-0,71). \quad (8)$$

Vor der Ausführung einiger Beispiele sei darauf hingewiesen, daß die relative Dispersion der Doppelbrechung der der Betrachtung zugrunde liegenden Drehkompensatoren sich mit der Richtung der Lichtfortpflanzung in ihnen, also mit dem Neigungswinkel  $i$ , ändert. Einen Überblick hierüber geben die beiden Tabellen XI und XII für den Quarz- bzw. Kalkspatkompensator. Diese Tabellenwerte sind aus den Gangunterschieden für die  $C$ -,  $D$ - und  $F$ -Linie in den zugehörigen Funktions- tafeln ausgerechnet. Für die Berechnung der Zahl  $m$  wird es meist genügen, den für das betreffende  $i$  in Betracht kommenden Wert  $N_1$  aus einer der beiden Tabellen XI oder XII zu interpolieren, wenn man nicht vorzieht, den genauen Wert aus den Funktionstabellen selbst zu berechnen.

Tabelle XI. Relative Disper- sion der Doppelbrechung  $N$  eines Drehkompensators mit Quarzkombinationsplatte.

Neigungs- winkel $i$	$N$	
10°	51,89	Mittelwert $N = 55$
20°	51,39	
30°	53,31	
40°	54,06	
50°	55,88	
60°	58,40	
70°	60,63	

Tabelle XII. Relative Disper- sion der Doppelbrechung  $N$  eines Drehkompensators mit Kalkspatkombinationsplatte.

Neigungs- winkel $i$	$N$	
10°	35,84	Mittelwert $N = 37,8$
20°	36,21	
30°	36,74	
40°	37,42	
50°	38,38	
60°	39,51	
70°	40,66	

Beispiel 1. Kompensation einer Quarzplatte  $\parallel c$ ,  $d = 3,984$  mm.

An der Kompensationsstelle zeigen sich beiderseits, also innen und außen von einem weißen Leukocyklitstreifen, zwei dunkle Streifen mit Farbsäumen. Diese sehen sich auf den ersten Blick so ähnlich, daß man im Zweifel ist, welchen der beiden man als Stelle der vollkommenen Kompensation im weißen Licht ansprechen soll. Bei genauerer Beobachtung erkennt man jedoch, daß die Farbsäume an jedem Streifen in umgekehrter Anordnung zueinander liegen, d. h. der äußere Streifen zeigt innen Rot und außen Blau, der innere innen Blau und außen Rot. Da von der Leukocyklitstelle mit  $N = -2,13$  aus der richtige Streifen nur in Richtung auf Null abnehmender  $N$ -Werte liegen kann, so kommt nur der innere Streifen als richtige Kompensationsstelle in Frage. Vgl. hierzu Fig. 9. Die Messung der Gang-

unterschiede bei diesem Streifen im Licht der *C*-, *D*- und *F*-Linie ergab die  $\Gamma_{\text{gem.}}$  von Tab. XIII. Aus der auf  $\pm 0,001$  mm gemessenen Dicke der sehr genau planparallelen und gut homogenen Quarzplatte und ihrer Doppelbrechung wurden zum Vergleich die  $\Gamma_{\text{ber.}}$  der gleichen Tabelle berechnet. Wie die Differenzen  $\Gamma_{\text{ber.}} - \Gamma_{\text{gem.}}$  und die zugehörigen Prozentzahlen zeigen, werden die richtigen Gangunterschiede auf rund 0,04% genau erhalten. Aus den Zahlen der Tabelle XIII ergeben sich nach Formel (6) für  $m$  berechnet 0,404 und gemessen 0,395 (vergl. Tab. XV). Hierdurch bestätigt sich, daß der weiße Leukocyklitstreifen nicht weit von der Mitte der beiden seitlich von ihm auftretenden dunklen Streifen liegt.

Tabelle XIII. Berechnete ( $\Gamma_{\text{ber.}}$ ) und gemessene ( $\Gamma_{\text{gem.}}$ ) Gangunterschiede einer Quarzplatte  $\parallel c$ ,  $d = 3,984$  mm im monochromatischen Licht der *C*-, *D*- und *F*-Linie. Streifen innen blau, außen rot.

$\lambda$	$\Gamma_{\text{ber.}}$	$\Gamma_{\text{gem.}}$	$\Gamma_{\text{ber.}} - \Gamma_{\text{gem.}}$	%	
<i>C</i>	35924	35922	2	0,005	$N_{\text{gem.}} = 33,54$
<i>D</i>	36294	36324	30	0,08	$N = 33,67$
<i>F</i>	37003	37005	-2	0,005	$0,13 \sim 0,38\%$

Tabelle XIV. Berechnete ( $\Gamma_{\text{ber.}}$ ) und gemessene ( $\Gamma_{\text{gem.}}$ ) Gangunterschiede einer Quarzplatte  $\parallel c$ ,  $d = 7,968$  mm im monochromatischen Licht der *C*-, *D*- und *F*-Linie.

a) Streifen innen blau, außen rot.

$\lambda$	$\Gamma_{\text{ber.}}$	$\Gamma_{\text{gem.}}$	$\Gamma_{\text{ber.}} - \Gamma_{\text{gem.}}$	%	
<i>C</i>	71847	72539	692	0,96	$N_{\text{gem.}} = 33,80$
<i>D</i>	72588	73401	513	0,71	$N = 33,67$
<i>F</i>	74007	74473	466	0,63	$0,13 \sim 0,38\%$

b) Streifen innen grün, außen rot.

<i>C</i>	71847	71875	28	0,04	$N_{\text{gem.}} = 33,56$
<i>D</i>	72588	72550	38	0,05	$N = 33,67$
<i>F</i>	74007	74037	30	0,04	$0,11 \sim 0,33\%$

Beispiel 2. Kompensation einer Quarzplatte  $\parallel c$ ,  $d = 7,968$  mm =  $2 \times d$  von Beispiel 1.

Auch bei dieser Platte zeigen sich an der Kompensationsstelle zwei verhältnismäßig dunkle Streifen, von denen wieder der innere innen Blau, außen Braunrot zeigt. Die Messung seiner Gangunterschiede im *C*-, *D*- und *F*-Licht ergibt jedoch nach Tabelle XIVa) Werte von  $\Gamma_{\text{gem.}}$ , welche alle um etwa  $1 \lambda$  zu groß sind, wie aus dem Vergleich mit den  $\Gamma_{\text{ber.}}$  hervorgeht. Die weiter nach innen liegende Farbgruppe, welche im wesentlichen innen bläulich Grün und außen Hellrot zeigt, liefert bei der entsprechenden Messung von  $\Gamma$  wie vorher die richtigen Werte auf etwa 0,04% genau, wie dies aus den Zahlen von Tabelle XIVb) hervorgeht. Benutzt man die Werte dieser Tabelle wieder zur Ausrechnung von  $m$  aus Formel (6), so bekommt man rund  $m = 1,3$ . Der Leukocyklitstreifen ist also wieder nahezu weiß und be-

Tabelle XV. Entfernung  $m$  von der Leukocyklitstelle bei der Quarzplatte 3,984 von Tabelle XIII.

	$N_1$	$N_2$	$(N_2 - N_1)$	$(N_1 - N)$	$\Gamma_1^D$	$m$
Ber.	37,81	33,67	-4,14	39,94	36294	0,404
Gem.	37,84	33,54	-4,30	39,97	36324	0,395

Tabelle XVI. Entfernung  $m$  von der Leukocyklitstelle bei der Quarzplatte 7,968 von Tabelle XIV.

	$N_1$	$N_2$	$(N_2 - N_1)$	$(N_1 - N)$	$\Gamma_1^D$	$m$
Ber.	40,62	33,67	-6,950	42,75	72588	1,267
Gem.	40,62	33,56	-7,065	42,75	72550	1,290

findet sich etwa  $1\frac{1}{3}$  Wellenlängen des  $D$ -Lichtes von der Nullstelle entfernt sowie etwa  $\frac{1}{3}$  Wellenlänge von dem vorhergehenden, innen blau, außen rot gesäumten dunklen Streifen. Aus diesen Gründen ist also nicht der dunkle Streifen mit den Farbsäumen innen blau, außen rot, sondern der weiter nach innen liegende, innen grüne, außen rote Streifen die richtige Kompensationsstelle. Dabei sieht dieser Streifen zwischen den genannten Farbtönen nicht merklich dunkel aus. Es handelt sich hier um Chromocyklitfarben, welche Farbtönen 1. bis 2. Ordnung ähnlich sehen. Ohne die hier angestellten Überlegungen und Rechnungen würde man einen durchaus nicht annähernd dunkel erscheinenden Streifen natürlich nicht als Kompensationsstelle erkennen.

Beispiel 3. Kompensation einer Quarzplatte  $\parallel c$ ,  $d = 4,2725$  mm.  
 $\Gamma_{\text{ber.}}^D = 38922 \mu\mu$ . Gemessen Streifen innen blau, außen braunrot:  
 $\Gamma_{\text{gem.}}^D = 38957$ ; Diff. =  $35 \mu\mu \approx 0,09\%$ .

Beispiel 4. Kompensation einer Kalkspatplatte  $\parallel c$ ,  $d = 0,2233$  mm.

Diese Platte hat eine um  $0,0123$  mm größere Dicke als das in Tabelle IX und IXa und in Fig. 8 und 9 angenommene Beispiel.

Außerdem war eine Fläche nicht gut plan, so daß die Einstellgenauigkeit etwas beeinträchtigt wurde. Da Beispiel 4 jedoch einen Fall darstellt, wo  $N_2$  mit 23,67 (genauer Wert von Kalkspat) wesentlich abweicht von dem Kompensatorwert  $N_1 \sim 38$ , und da es ferner die Art und Weise der Ermittlung der richtigen Kompensationsstelle unter etwas schwierigeren Verhältnissen deutlich erkennen läßt, so seien die Ergebnisse hier als vorläufige mitgeteilt. Sie sollen später an einer ganz einwandfreien Kalkspatplatte nachgeprüft und wo nötig berichtigt werden.

Wie die  $N_2$  in Tab. XVII zeigen, erhält man den annähernd richtigen Wert (25 statt 24) nur an der wirklichen Kompensationsstelle. Infolge der Dispersion der Doppelbrechung geraten die dunklen Interferenzstreifen im Licht der  $C$ -,  $D$ - und  $F$ -Linie an den andern Stellen etwas durcheinander bzw. sind nicht als zueinander gehörig zu erkennen, so daß man bei ihnen zu einem  $C$ - oder  $D$ -Streifen nicht den zugehörigen  $F$ -Streifen, sondern einen mehr nach außen oder innen liegenden Streifen, also einen zu großen oder zu kleinen Gangunterschied  $\Gamma^F$  bekommt. Wie die Größen  $m$  in Tabelle XVII angeben, liegt die Leukocyklitstelle gut  $2 \lambda_D$  von der 0-Stelle nach außen entfernt etwa an der mit 2 bezeichneten Stelle. Die Stelle -4 liegt

Tabelle XVII. Kompensation einer Kalkspatplatte  $\parallel c, d = 0,2233$  mm im Licht der  $C$ -,  $D$ - und  $F$ -Linie.

Nr.	$\Gamma^C$	$\Gamma^D$	$\Gamma^F$	$\Gamma^F - \Gamma^C$	$N_2$	$N_1$	$m$	Farbsäume	
								innen	außen
$\mu\mu$									
-1	37350	37818	39039	1689	22,39	37,93	2,37	grün	rot
0	37997	38402	39524	1527	25,15	37,95	1,76	»	»
1	38657	38987	39901	1244	31,34	38,00	0,75	blau	bräunlich rot
2	39411	39682	40494	1083	36,64	38,05	0,14	purpur	hell olivgrün
		$\Gamma^C$	$\Gamma^D$	$\Gamma^F$					
$d(\varepsilon - \omega)$		37945	38401	39544					
$(d(\varepsilon - \omega) - \Gamma_0)$		-52	-1	+20					
%		0,14	0,00	0,05					

Tabelle XVIIa. Zahlenunterlagen zur Berechnung der relativen Dispersion der Doppelbrechung  $N$  aus den Werten von Tabelle XVII und der Funktionstafel zum Kalkspatdrehkompensator.

$m$	$\Gamma_1^D$	$\Gamma_2^D$	$\Gamma_1^D - \Gamma_2^D$	$N_1$	$N_2$	$N$
2,37	37818	38402	-584	25,15	37,93	+4,10
1,76	38402	38402	0	25,15	37,95	0
0,75	38987	38402	+585	25,15	38,00	-4,17
0,14	39682	38402	+1280	25,15	38,05	-2,64

schon etwa  $1 \lambda_D$  unter der Abszissenachse und ergibt einen positiven  $N$ -Wert. Um die den Meßstellen zugehörigen  $N$  aus Formel (3) zu berechnen, darf man als  $N_2$  natürlich nur den Wert der 0-Stelle nehmen, also 25,15 aus Tabelle XVII und XVIIa. Wegen der geringen Änderung von  $N_1$  innerhalb des Bereiches der Meßstellen von Tabelle XVII steht nichts im Wege, einen Mittelwert dafür einzusetzen. In Tabelle XVIIa sind die kleinen Unterschiede von  $N_1$  zur Erleichterung des Anschlusses an Tabelle XVII noch berücksichtigt. Aus der letzten Tabelle erkennt man, daß die gleichen  $N$ -Werte wie in Tabelle IXa und Fig. 9 hier schon etwas eher erreicht werden. Dies entspricht ganz den infolge der größeren Dicke erhöhten Gangunterschieden.

Gemäß den Ausführungen von S. 107 sind noch die Werte  $N_{656}$  und  $N_{486}$  für die restliche Gangunterschiedskurve der 0-Stelle berechnet. Für die drei Kompensatorkurven je  $1 \lambda_D$  oberhalb und unterhalb der sowie durch die richtige Kompensationsstelle ergeben sich die drei Neigungswinkel  $i$  der Säule 1 in Tabelle XVIII.

Tabelle XVIII. Gangunterschiede der Kompensatorkurven, welche durch die drei Punkte  $\Gamma_1^C$ ,  $\Gamma_2^D$  und  $\Gamma_3^F$  der Kompensationsstellen für die  $C$ -,  $D$ - und  $F$ -Linie gehen.

$i$	$\mu\mu$		$\mu\mu$	
45,833°	$\Gamma_1^C = 37997$	$\Gamma_1^D = 38298$	$\Gamma_1^F = 39006$	
45,904°	$\Gamma_2^D = 38402$	.....	.....	
46,279°	$\Gamma_3^F = 39524$	$\Gamma_3^D = 38956$	$\Gamma_3^C = 38656$	



Aus den hiernach der Funktionstafel entnommenen und in Tabelle XVIII eingetragenen weiteren Gangunterschieden für die Stellen 1 und 3 berechnet sich:

$$N_{333} = \frac{38298 - 38402}{39006 - 39524} = \frac{-104}{-518} = +0,20$$

$$N_{444} = \frac{38956 - 38402}{37997 - 38656} = \frac{+554}{-659} = -0,84$$

Diese beiden  $N$ -Werte liegen genügend nahe den S. 93 angegebenen Größen, um eine Bestätigung für die richtige Lage der Kompensationskurve der zugrunde liegenden Kalkspatplatte zu geben.

### Zusammenfassung.

Nach dem früher angegebenen Prinzip, Drehkompensatoren aus zwei zueinander gekreuzten, zur optischen Achse parallelen Platten einachsiger Kristalle herzustellen, wurden zwei neue Drehkompensatoren gebaut und ausprobiert. Der eine Kompensator aus 2 je 10 mm dicken Quarzplatten hat einen Meßbereich von  $70\lambda$  Natrium. Durch Zuschalten von 2 einfachen Quarzplatten  $\parallel c$  verschiedener Dicke in Additionsstellung läßt sich der Bereich auf 132 bzw.  $198\lambda$  Natrium erweitern. Die Meßgenauigkeit beträgt im Mittel 0,7%. Wegen seiner großen Ausmaße, Gesamtdicke 20 mm, Durchmesser etwa ebenso groß, kann dieser Kompensator nur an einem besonders dafür hergerichteten, im übrigen aber ganz einfach gebauten Polarisationsmikroskop benutzt werden.

Der zweite Kompensator aus 2 je 4 mm dicken Kalkspatplatten hat einen Meßbereich von über  $133\lambda$  Natrium bei einer Meßgenauigkeit von 0,1%. Die geringen Ausmaße dieses Kompensators gestatten seine Verwendung in dem üblichen rechteckigen Tubusausschnitt, der an jedem guten Polarisationsmikroskop zum Einschieben der optischen Hilfspräparate vorhanden ist. Die zu dem Kalkspatdrehkompensator neu berechnete Funktionstafel enthält für die Neigungswinkel von  $0-75^\circ$  für jedes  $\frac{1}{10}$ -Grad die Gangunterschiede im Licht der  $C$ -,  $D$ - und  $F$ -Linie bis zu den Werten  $119\lambda_C$ ;  $133\lambda_D$  und  $164\lambda_F$ .

Es wurde gezeigt, daß die im weißen Licht an einer Kompensationsstelle auftretenden Interferenzfarben grundsätzlich Chromocyklitfarben sind. Dies tritt allerdings erst bei der Kompensation verhältnismäßig großer Gangunterschiede von im allgemeinen mehr als  $15000\mu\mu$  hervor. Maßgebend für den Charakter der auftretenden Interferenzfarben und ihre Nebeneinanderordnung an der Kompensationsstelle ist der Unterschied in der relativen Dispersion der Doppelbrechung  $N$  zwischen Kompensator und zu kompensierender Kristall-

platte. Unter Verwendung von früher angegebenen und weiteren hier neu abgeleiteten Formen wurde ein Weg angegeben, die wahre Kompensationsstelle auch dann ausfindig zu machen, wenn bei hohen Gangunterschieden kein eindeutiger dunkler Kompensationsstreifen mehr auftritt. Dieser Weg ist die Beobachtung der zunächst als störend empfundenen anormalen Interferenzfarben und ihre zahlenmäßigen Festlegung durch Messung der Gangunterschiede für die Wellenlänge der *C*-, *D*- und *F*-Linie und Ausrechnung der relativen Dispersion der Doppelbrechung *N* der restlichen Gangunterschiede zwischen Kompensator und kompensierter Kristallplatte. Mit Hilfe der angegebenen Formeln läßt sich aus der Änderung der *N* in der Nähe der Kompensationsstelle, unter besonderer Berücksichtigung der bei höheren Gangunterschieden meist gut zu erkennenden Leukocyklitstelle, die wahre Kompensationsstelle bestimmen. Das angegebene Verfahren wurde durch Messungen an vier Beispielen von Kristallplatten mit Benutzung des Kalkspatdrehkompensators praktisch ausprobiert und als gut brauchbar befunden.

Göttingen, den 22. August 1939.

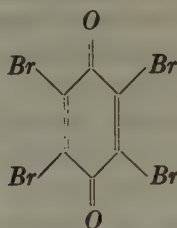
Eingegangen am 28. August 1939.

---

# The Crystal Structure of Bromanil, $C_6Br_4O_2$ .

Von S. L. Chorghade, Calcutta.

In an earlier communication<sup>1)</sup> we gave an account of some X-ray studies on the crystal structure of chloranil. In the present paper are reported similar studies on the corresponding bromoderivative of benzoquinone, namely, bromanil,



## 1. The Bromanil Crystal.

Bromanil is monoclinic prismatic, with the axial ratios<sup>2)</sup>

$$a:b:c = 1.3904:1:2.8895; \quad \beta = 102^\circ 31'.$$

The crystal is easily grown from a solution of the substance in benzene, and it appears as a thick, orange-yellow, transparent, tabular plate parallel to  $\{001\}$  and bounded by  $\{111\}$ . Occasionally  $\{100\}$  is also imperfectly developed. The crystal shows a strong tendency to twin about the  $\{001\}$  face, often with lamellar repetition.

## 2. The Unit Cell and the Space Group.

Rotation photographs taken about the  $a$ -,  $b$ - and  $c$ -axes, with the  $K_\alpha$  radiation of copper, gave the following dimensions for the unit cell of the crystal:

$$a = 8.62, \quad b = 6.22, \quad c = 17.94 \text{ \AA}.$$

These lead to the axial ratios

$$a:b:c = 1.386:1:2.884,$$

which are in good agreement with the goniometric determinations. The value of  $\beta$  calculated from the reflections of higher orders from the  $(001)$  face, was found to be  $102^\circ$ , which is nearly the same as the goniometric value.

1) Chorghade, Z. Kristallogr. 101 (1939) 418.

2) Groth, "Chemische Kristallographie" 4 (1917) 144.

Taking the density of the crystal as 2.96 g./c.c. the number of molecules of  $C_6Br_4O_2$  in the above unit cell comes out as 4 (4.04).

Oscillation photographs were taken about the  $a$ - and the  $b$ -axes, with varying ranges of oscillations depending upon the extent of resolution of the spots desired, and the indices of the spots appearing on the photographs were deciphered by Bernal's method<sup>1</sup>). The intensities of reflections were estimated visually from the overlapping photographs, adopting the method of Robertson<sup>2</sup>), which consists in comparing the  $K_\alpha$  (copper) reflections of weaker planes with the  $K_\beta$  reflections of stronger planes. The results are tabulated in Tables I and II.

Table I.

$hkl$	Intensity	$hkl$	Intensity	$hkl$	Intensity
002	m—	206	a	40(10)	wm+
004	s—	208	vvw	40(14)	wm+
006	vs				
008	wm+	208	w	40(14)	vvw
00(10)	m	20(10)	vw	40(18)	vw
00(12)	s—	20(10)	a		
00(16)	wm—	20(12)	a	40(16)	wm
00(18)	wm+			40(20)	wm
00(20)	wm	20(12)	wm		
		20(14)	w	602	vw—
020	ms+			604	vw—
040	vw	20(18)	vvw		
016	vvw	20(20)	vvw	600	vw
01(12)	vvw			608	vw
01(16)	vvw	402	s—		
				604	vvw
022	s—	400	w	60(10)	vvw
024	wm	404	wm		
026	ms			608	a
028	vvw	402	wm+	60(14)	vw
02(10)	wm	406	wm+		
02(12)	m	404	m+	60(10)	a
02(16)	wm—	408	m+	60(16)	a
02(18)	vvw				
200	wm	406	a	60(12)	vvw
202	wm	40(10)	a	60(18)	vvw
202	wm	408	w	804	wm—
204	wm	40(12)	w		

1) Bernal, Proc. Roy. Soc. London (A) 113 (1927) 417.

2) Robertson, Proc. Roy. Soc. London (A) 118 (1928) 742.



Table I (continued).

$hkl$	Intensity	$hkl$	Intensity	$hkl$	Intensity
802	vw	806	vvw	(10)02	vvw
806	vw	80(14)	vvw	(10)08	vvw
800	vvw	808	vvw		
808	vvw	80(16)	vvw		

Table II.

$hkl$	Intensity	$hkl$	Intensity	$hkl$	Intensity
111	wm+	311	vvw	612	w+
111	vw	313	vvw	614	w+
113	vvw	311	vw		
113	vvw	315	vvw	610	wm
115	vvw—			616	wm
119	vw	412	m—		
11(13)	vvw			61(10)	vw
		410	vw	61(16)	vw
210	vs	414	vvw		
212	vs			61(12)	w
		412	vvw	61(18)	w+
212	s	416	vvw		
214	s			814	vw
		414	wm		
214	m	418	w	812	vvw
216	m			816	vvw
218	m	416	vvw		
		41(10)	a	840	vvw
216	m			818	vvw+
218	m	418	vvw		
		41(12)	a	816	vvw
218	m			81(14)	vvw
21(10)	m	41(10)	a		
21(10)	w+	41(14)	a	818	vvw+
21(12)	w+			81(16)	vvw
		41(14)	vvw		
21(12)	m—	41(18)	w	121	wm
21(14)	m—			121	vvw
		41(16)	vw+	123	m—
21(14)	wm	41(20)	vw+	123	vw
21(16)	wm			125	vvw
		513	vvw	127	vvw
21(16)	vvw			127	vvw
21(18)	vvw	511	vvw	129	w
21(18)	wm+				
21(20)	wm—	513	vvw		

Table II (continued).

$hkl$	Intensity	$hkl$	Intensity	$hkl$	Intensity
12( $\overline{13}$ )	vw	420	w	620	vw
12( $\overline{15}$ )	vw	42 $\overline{4}$	w	62 $\overline{6}$	vw
12(15)	vw			626	vw
12(19)	vw	422	w+	62( $\overline{12}$ )	a
		42 $\overline{6}$	w		
222	vw			628	vw
22 $\overline{4}$	a?	424	wm	62( $\overline{14}$ )	vw
		42 $\overline{8}$	wm		
226	vw			62(10)	wm
22 $\overline{8}$	vw	426	a	62( $\overline{16}$ )	vw
		42( $\overline{10}$ )	a		
228	vw			72 $\overline{3}$	vw
22(10)	vw	428	w+	72 $\overline{1}$	vw
		42( $\overline{12}$ )	w+	721	vw
22(10)	vw			723	vw
22( $\overline{12}$ )	vw	42(12)	a		
		42( $\overline{16}$ )	a	82 $\overline{4}$	vw
22(14)	vw				
22( $\overline{16}$ )	a	42(14)	w+	82 $\overline{2}$	w—
		42( $\overline{18}$ )	wm	82 $\overline{6}$	w—
22( $\overline{16}$ )	a				
22(18)	vw	42(16)	w	820	vw
		42( $\overline{20}$ )	w	82 $\overline{8}$	vw
22(18)	w				
22(20)	a	52 $\overline{3}$	vw	822	vw
		52 $\overline{1}$	vw	82( $\overline{10}$ )	vw
32 $\overline{1}$	vw	52 $\overline{5}$	vw		
321	wm+	524	vw	824	vw
32 $\overline{5}$	vw	523	vw	82( $\overline{12}$ )	vw
325	vw				
327	w	62 $\overline{2}$	vw	826	vw
		62 $\overline{4}$	vw	82( $\overline{14}$ )	vw
42 $\overline{2}$	ms+				

The halvings observed on the oscillation photographs taken about the  $a$ - and the  $b$ -axes of the crystal were:

( $hkl$ ) halved when ( $h+1$ ) is odd,

( $h0l$ ) „ „  $h$  or  $l$  „ „ ,

( $0k0$ ) „ „  $k$  „ „ .

If these observed halvings may be taken to be the actual halvings<sup>1</sup>), the space group will evidently be  $C_{2h}^5 - B 2_1/c$ , the unit cell being centred on the (010) face.

1) There seems to be some doubt whether all the observed absences are real absences. The reasons for such a doubt are given in a later part of this paper.

[The true primitive cell will then have the dimensions

$$a = 8.62, \quad b = 6.22, \quad c = 10.73 \text{ \AA}; \quad \beta = 12^\circ 58',$$

and it will contain 2 molecules of  $C_3Br_4O_2$ , the corresponding space group being  $C_{2h}^5 - P2_1/a$ .]

### 3. (201) as a Plane of Approximate Symmetry.

A close examination of the intensities given in Tables I and II and the spacings of the various planes in the crystal shows that the crystal possesses a pseudo-orthorhombic symmetry, with the  $(20\bar{1})$  plane—which is inclined at  $88\frac{1}{2}^\circ$  to  $(001)$ , and is thus nearly perpendicular to the  $a$ -axis—as a plane of approximate symmetry; because it is found that both the intensity of reflection and the spacing for any given plane  $(h, k, l)$  are nearly the same as for the plane  $(h, k, \bar{k} + 1)$ . Thus  $(202)$  and  $(20\bar{4})$  have nearly the same spacings and intensities, and so have  $(408)$  and  $(40\bar{1}2)$ ,  $(600)$  and  $(60\bar{6})$ ,  $(4016)$  and  $40\bar{2}0$ , etc.

Since the orthorhombic symmetry is only approximate, this correspondence naturally breaks down for reflections of high orders. Thus the reflections from  $(2012)$ ,  $(418)$  and  $(6210)$  are much stronger than those from the corresponding planes  $(20\bar{1}4)$ ,  $(41\bar{1}2)$  and  $(62\bar{1}6)$  respectively. These discrepancies between the intensities of reflection from the corresponding planes in the higher orders serve incidentally to define our choice of the  $c$ -axis; since an alternative choice of the  $c$  direction is possible, which would give practically the same value for the  $c$  dimension of the unit cell, namely  $c = 18.22 \text{ \AA}$  and  $\beta = 105\frac{1}{2}^\circ$ , instead of  $c = 17.94 \text{ \AA}$  and  $\beta = 102^\circ$  obtained with the present choice.

Magnetic measurements on single crystals of bromanil, made by Dr. S. Banerjee<sup>1</sup>), are in accord with the approximate pseudo-orthorhombic symmetry, obtained from the X-ray studies; since the normal to the  $0(2\bar{1})$  plane is found to be one of the principal magnetic axes of the crystal.

### 4. Comparison of the Crystal Structure of Bromanil with that of Chloranil.

On comparing the crystal structure of bromanil with that of chloranil, which was studied in the previous paper, we find a close similarity between the two, as should be expected from the known isomorphism of the two crystals<sup>2</sup>). In the first place, the unit cell of chloranil, viz.

1) Banerjee, Z. Kristallogr. **101** (1938) 346.

2) Groth, "Chemische Kristallographie" **4** (1917) 83–84.

$$a = 8.77, \quad b = 5.78, \quad c = 17.05 \text{ \AA}; \quad \beta = 103\frac{1}{2}^\circ,$$

is very nearly the same as the larger unit cell of bromanil, which we obtained in section 2, viz.

$$a = 8.62, \quad b = 6.22, \quad c = 17.94 \text{ \AA}; \quad \beta = 102^\circ.$$

Both the cells contain 4 molecules each, and both have a pseudo-orthorhombic structure, with the  $(20\bar{1})$  planewhich— is nearly perpendicular to the  $a$ -axis—as a plane of symmetry.

A comparison of the rotation and the oscillation photographs of bromanil with the corresponding photographs of chloranil shows that the similarity between the structures of the two crystals is indeed very close, the only difference between them being the appearance of certain very weak spots— $(hkl)$  for which  $(h+1)$  is odd—in the photographs of chloranil, which are apparently absent in those of bromanil. In view of the much larger absorption of the X-rays by bromanil than by chloranil, it looks probable that with harder incident X-rays and suitably long exposures, these spots may appear in bromanil also. If they do, then the real absences in reflection will be merely

$$(h0l) \text{ if } h \text{ is odd,}$$

and

$$(0k0) \text{ if } k \text{ is odd.}$$

The larger cell, having the dimensions

$$a = 8.62, \quad b = 6.22, \quad c = 17.94 \text{ \AA}; \quad \beta = 102^\circ,$$

will then be the real unit cell of the crystal; it will contain 4 molecules of  $C_6Br_4O_2$ , and the space group will be  $C_{2h}^5 - P 2_1/a$ , as in chloranil.

### Summary.

Bromanil which is isomorphous with chloranil, crystallizes in the prismatic class of monoclinic crystals. Its unit cell has the dimensions

$$a = 8.62, \quad b = 6.22, \quad c = 17.94 \text{ \AA}; \quad \beta = 102^\circ,$$

and contains 4 molecules of  $C_6Br_4O_2$ . An interesting feature of the structure is the pseudo-orthorhombic symmetry of the crystal, with the  $(20\bar{1})$  plane—which is nearly perpendicular to the  $a$ -axis—as a plane of approximate symmetry.

The observed extinctions are



$(hkl)$  with  $(h + 1)$  odd,

$(h0l)$  with  $h$  or  $l$  odd,

and

$(0k0)$  with  $k$  odd,

which suggest that the space group is  $C_{2h}^5 - B 2_1/c$ .

The centering on the  $(010)$  face of the above unit cell may, however, be only apparent. The reflections from  $(hkl)$  planes corresponding to odd values of  $(h + 1)$  are very weak in chloranil, and their absence in bromanil may be merely due to the larger absorption of the X-rays by this crystal. If this is so, then the space group of the above cell will be  $C_{2h}^5 - P 2_1/a$  as in chloranil, instead of  $B 2_1/c$ .

In conclusion, the author wishes to express his best thanks to Professor K. S. Krishnan for his interest and helpful discussion in the course of the work.

Received: August 28, 1939.

---

# Crystal Structure of Lithium Hydroxide Monohydrate<sup>1)</sup>.

By Raymond Pepinsky,  
Ryerson Physical Laboratory, University of Chicago.

## Introduction.

Lithium hydroxide monohydrate,  $LiOH \cdot H_2O$ , the "lithium hydrate" of commerce, was described crystallographically by V. von Lang<sup>2)</sup> as monoclinic prismatic, with the axial ratios  $a : b : c = 0.8184 : 1 : 0.3750$  and  $\beta = 94^\circ 29'$ .

The crystals used in the present investigation were from Merck and Company, New York. Although the faces were poorly developed, it was not necessary to recrystallize the material.

## Observations.

Oscillation and complete rotation photographs about all three axes were taken, using  $Cu K\alpha$  radiation and a cylindrical camera of three centimeter radius. The oscillations were of  $15^\circ$  range with  $5^\circ$  overlapping, and almost all reflections occurred on more than one film. The photographs were indexed by Bernal's graphical method<sup>3)</sup>, and intensities were visually estimated.

Structure factors were obtained from observed intensities with the use of the formula

$$I = K \cdot \frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin \Psi \cdot \cos \Phi} \cdot FF^*$$

$\theta$  = the Bragg angle,

$\Psi$  = the azimuth of a reflection,

$\Phi$  = the elevation angle of the layer line,

and  $K$  = a constant.

Absorption was small and was neglected. Temperature and extinction effects were also neglected.

The atomic scattering factors of James and Brindley<sup>4)</sup> were used.

1) Results of this investigation were reported at the two hundred and twenty-seventh meeting of the American Physical Society in Washington, D. C., April 27, 1939, and appeared in abstract in the report of that meeting in *Physic. Rev.* 55 (1939) 1445.

2) P. Groth, *Chemische Krystallographie*, I, (Verlag von Wilhelm Engelmann, 1906), p. 604.

3) J. D. Bernal, *Proc. Roy. Soc. London (A)* 118 (1926) 447.

4) R. W. James and G. W. Brindley, *Philos. Mag.* 12 (1932) 84.

### Unit Cell and Space Group.

Oscillation photographs taken about the prism zone and indexed according to von Lang's axes indicated a body-centered cell. Transformation to a base centered cell resulted in the proper axes, with  $a = 7.37 \text{ \AA}$ ,  $b = 8.26 \text{ \AA}$ ,  $c = 3.49 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 110^\circ 18'$ , and  $a:b:c = 0.892:1:0.386$ . For a base-centered cell von Lang's ratios become  $a:b:c = 0.8732:1:0.3750$ , with  $\beta = 112^\circ 42'$ . This large discrepancy is due in part to poorly developed faces on von Lang's crystals, evidenced in the poor agreement between observed and calculated interfacial angles reported by him<sup>1</sup>).

The measured density of  $4.51 \text{ gr./cm.}^3$  led to  $3.98 \approx 4$  molecules per cell.

No regular extinctions occur other than  $(hkl)$  absent for  $h+k$  odd. This is the criterion for the space-group  $C_{2h}^3-C2/m$  or either of its subgroups  $C_s^3-Cm$  and  $C_2^3-C2$ . Choice between these could be made only on the basis of the complete structure. Since the holohedral group was most probable, it was first assumed. This assumption led to the proper structure and was thereby justified.

The symmetry elements of  $C_{2h}^3$  are two sets of two-fold axes parallel to the  $y$ -axis (i. e., parallel to  $b$ ), one set passing through  $(0^\circ, y, 0^\circ)$  and  $(180^\circ, y, 0^\circ)$ , and the other set through  $(0^\circ, y, 180^\circ)$  and  $(180^\circ, y, 180^\circ)$ <sup>2</sup>). These axes are perpendicular to reflection planes  $y = 0^\circ$  and  $y = 180^\circ$ . General positions are eight-fold equivalent, while points in symmetry planes or on two-fold axes are four-fold equivalent. Two-fold equivalent centers of symmetry are produced at the intersections of two-fold axes with reflection planes, and four-fold equivalent centers at the representative points  $(90^\circ, 90^\circ, 0^\circ)$  and  $(90^\circ, 90^\circ, 180^\circ)$ .

### Possible Oxygen Arrangements.

The main contribution to the scattering is from the oxygens, and their disposition was first considered.

Because of the usual oxygen bond directions, it was not considered possible for oxygens to lie in centers of symmetry. From the chemical nature of the compound it was probable that of the eight oxygens per cell four were associated with hydrogens as hydroxyl groups, and the other four were associated with pairs of hydrogens as water groups; and consequently oxygens were not in eight-fold equivalent positions.

1) In Groth, Chem. Kryst., I, loc. cit.

2) For convenience in calculating structure factors, angular parameters are used throughout this paper.

One expects to find each lithium surrounded by a tetrahedron of oxygens, the lithium-oxygen separation being about 2.0 Å and the oxygen-oxygen distance in the tetrahedron about 3.2 Å. Marked deviations from these separations are unlikely, and on these grounds two further arrangements of oxygens can be excluded:

1. all oxygens in reflection planes only;
2. all oxygens on two-fold axes only.

In the first case, since the distance between reflection planes is  $b/2 = 4.13$  Å, both bonding in the  $y$ -direction and a suitable arrangement of oxygens around a lithium is impossible.

In the second case, limited positions of both lithiums and oxygens and the large separations between oxygens in all directions except those parallel to the plane of the  $b$  and  $c$  axes again do not permit a proper distribution of oxygens about lithiums. Oxygens are confined on the two-fold axes to regions bounded by points 1.25 Å from reflection planes (because an oxygen cannot come closer than 2.5 Å to its image on the other side of the plane). Except in the  $c$ -direction, the closest approach of two two-fold axes is 3.47 Å—which is the separation between axes ( $0^\circ, y, 0^\circ$ ) and ( $180^\circ, y, 180^\circ$ ). Since lithiums must lie in two-fold axes or reflection planes, and cannot lie in symmetry centers, it is entirely impossible to obtain an acceptable structure under these conditions.

The remaining possibility in this space-group is that four oxygens lie in reflection planes and four on one set of two-fold axes. In the next sections it will be shown that this is the actual arrangement.

### Determination of Approximate Oxygen Parameters.

In the case to be considered, the eight oxygens lie in the following positions:

On two-fold axes	In reflection planes
$0^\circ, y_2^\circ, 0^\circ;$	$x_p^\circ, 0^\circ, z_p^\circ;$
$0^\circ, -y_2^\circ, 0^\circ;$	$-x_p^\circ, 0^\circ, -z_p^\circ;$
$180^\circ, 180^\circ + y_2^\circ, 0^\circ;$	$180^\circ + x_p^\circ, 180^\circ, z_p^\circ;$
$180^\circ, 180^\circ - y_2^\circ, 0^\circ;$	$180^\circ - x_p^\circ, 180^\circ, z_p^\circ.$

Thus three parameters are to be determined for the oxygens.

The structure factor for oxygens alone reduces to

$$F_{hkl} = 4f_{0_{hkl}} [\cos ky_2 + \cos(hx_p + lz_p)].$$

As mentioned in the last section, an oxygen not in a reflection plane cannot lie closer than 1.25 Å to the plane. The minimum value for  $y_2$



is thus  $\frac{1.25}{8.26} \times 360^\circ = 53^\circ$ . One of the oxygens on the axes always has a parameter in the first quadrant, and hence  $53^\circ \leq y_2 \leq 90^\circ$ .

In table I a comparison between oxygen structure factors and observed intensities of  $(0k0)$  reflections is made. Without recourse to the more exact relation between intensities and structure factors, and only roughly taking into account the fall of atomic scattering power with increasing  $k$ , a value of about  $75^\circ$  obtained for  $y_2$  should be very close to the actual value.

Table I. Permitted Range of  $y_2$ , from  $(0k0)$  Intensities.

$0k0$	$I$	$F_o/4f_o$	$\cos ky_2$	$53^\circ \leq y_2 \leq 90^\circ$
020	vw —	$1 + \cos 2y_2$	large —	$60^\circ \leq y_2 \leq 90^\circ$
040	m	$1 + \cos 4y_2$	med +	$75^\circ \leq y_2 \leq 90^\circ$
060	w —	$1 + \cos 6y_2$	0	$\approx 75^\circ$
080	vvw +	$1 + \cos 8y_2$	med —	$60^\circ \leq y_2 \leq 78^\circ$
0,10,0	vw +	$1 + \cos 10y_2$	large +	$65^\circ \leq y_2 \leq 80^\circ$

Using the value of  $75^\circ$  for  $y_2$ , a similar comparison between intensities and the oxygen structure factors for  $(h00)$  and  $(hk0)$  reflections leads to an approximate value of  $103^\circ$  for  $x_p$ . Finally, a study of  $(00l)$  and  $(0kl)$  reflections results in values of  $\pm 143^\circ$  for  $z_p$ . An examination of  $(h0l)$  reflections leads to the discarding of the negative value.

Table II shows a sample check for general reflections, involving a comparison of observed and calculated factors for oxygens alone. Later addition of lithium contributions improves the agreement.

Table II. Comparison between Observed and Calculated Structure Factors for  $(2k1)$  and  $(2k\bar{1})$  Reflections.

$2k1$	$I$	$(F/4)_o$ calc.	$(F/4)_o$ obs.
201	ms	$4.5(1 + .95) = 8.9$	6.7
221	vvw —	$4.0(-.87 + .98) = 0.5$	1.4
241	mw	$3.3(.50 + .98) = 4.9$	4.6
261	vvw —	$2.6(0 + .98) = 2.6$	2.1
281	f. trace	$2.0(-.50 + .98) = 1.0$	0.8
$2k\bar{1}$	$I$	$(F/4)_o$ calc.	$(F/4)_o$ obs.
20 $\bar{1}$	s	$5.5(1 + .45) = 8.0$	5.9
22 $\bar{1}$	vw +	$5.1(-.87 + .45) = -2.2$	1.6
24 $\bar{1}$	w +	$3.9(.50 + .45) = 3.7$	3.6
26 $\bar{1}$	t —	$2.9(0 + .45) = 1.3$	1.4
28 $\bar{1}$	abs.	$2.1(-.50 + .45) = -0.1$	0
2,10, $\bar{1}$	w	$1.7(.87 + .45) = 2.3$	3.0

Similar agreement for a large number of reflections establishes the essential correctness of the oxygen distribution, while simultaneously confirming the space-group  $C_{2h}^3$ .

### Two-Dimensional Fourier Analyses and Determination of Lithium Positions.

For  $(h0l)$  reflections the structure factor for oxygens alone is

$$F_{0h0l} = 4f_{0h0l} [1 + \cos(hx_p + lz_p)],$$

which can never have a negative value. Whenever a complete structure factor becomes negative as a result of the lithium contribution, it will be quite small. Consequently the signs of all important structure factors are known to be positive, and parameters for the oxygens in the reflection

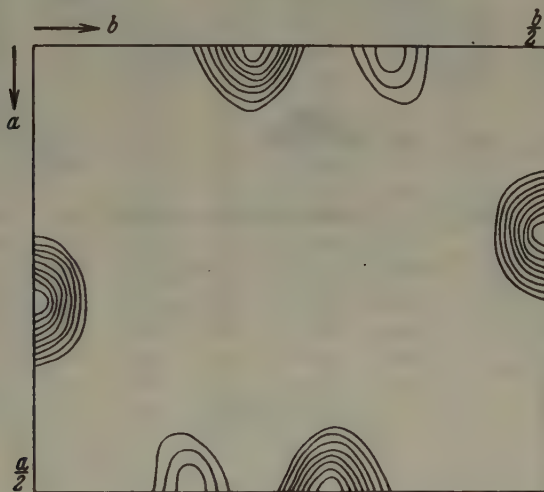


Fig. 1. Fourier-Projection on (001). Only one fourth of the cell is shown.

planes can be found directly from a Fourier projection on (010). Such an analysis does of course depend upon knowledge of the space group and the presence of some oxygens in the reflection planes—all of which was established simultaneously with the approximate parameters in the last section.

Using the approximate parameters already obtained, the signs of the factors for  $(hk0)$  and  $(0kl)$  reflections could also be calculated, small factors with consequent doubtful signs being omitted. A Fourier projection on (001) was first made, and is shown after later improvement in figure 1. (Only the first quarter of the cell is shown). The oxygens

on the two-fold axes and in the reflection planes both appear, and in addition a fine lithium maximum occurs at  $x = 0^\circ$ ,  $y \approx 125^\circ$ . After calculating the signs of terms previously neglected and adding them to the projection, the parameters

$$y_2 = 76^\circ, \quad x_p = 103^\circ, \quad y_{Li} = 126^\circ$$

were obtained.

The lithiums cannot lie on the same two-fold axes as the oxygens, if the lithium-oxygen distance is not to be too small. Hence they must

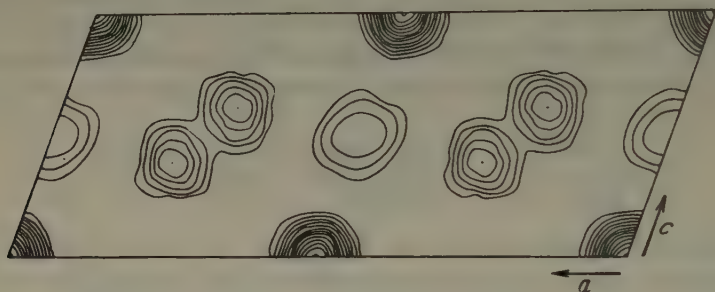


Fig. 2. Fourier-Projection on (010).

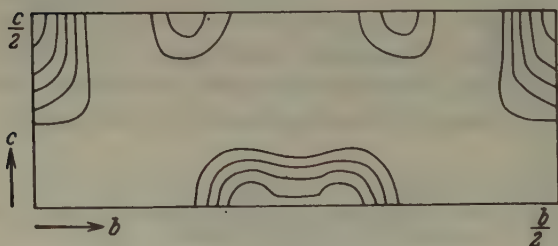


Fig. 3. Fourier-Projection on (100).

Only one fourth of the cell is shown,

lie on the other set of axes, at  $z = 180^\circ$ . This is confirmed in the projections on the (010) and (100) planes, shown in figures 2 and 3 respectively.

These three projections result in the complete set of positions:

$O_s$	$O_p$	$Li$
$0^\circ, 76^\circ, 0^\circ;$	$103^\circ, 0^\circ, 140^\circ;$	$0^\circ, 126^\circ, 180^\circ;$
$0^\circ, 284^\circ, 0^\circ;$	$257^\circ, 0^\circ, 220^\circ;$	$0^\circ, 234^\circ, 180^\circ;$
$180^\circ, 256^\circ, 0^\circ;$	$283^\circ, 180^\circ, 140^\circ;$	$180^\circ, 306^\circ, 180^\circ;$
$180^\circ, 104^\circ, 0^\circ.$	$77^\circ, 180^\circ, 220^\circ.$	$180^\circ, 54^\circ, 180^\circ.$

The relations between observed and calculated structure factors are shown in tables III, IV, V and VI.

Table III.  
Observed and Calculated Structure Factors: ( $hk0$ )  
Reflections.

$hk0$	$\sin \theta/\lambda$	$I_{\text{obs.}}$	$\pm k$ $\cdot F_{\text{obs.}}$	2.5 $\cdot F_{\text{calc.}}$	$hk0$	$\sin \theta/\lambda$	$I_{\text{obs.}}$	$\pm k$ $\cdot F_{\text{obs.}}$	2.5 $\cdot F_{\text{calc.}}$
200	.44	42	27	26	330	.29	7	16	12
400	.29	120	67	80	350	.37	35	43	49
600	.43	13	29	33	370	.47	9	23	-19
800	.58	13	21	22	390	.58	25	31	32
020	.12	16	11	2	420	.31	7	11	-15
040	.24	90	51	60	440	.38	11	22	25
060	.36	30	39	40	460	.46	9	23	21
080	.49	12	28	18	480	.57	0	0	7
0100	.61	20	26	24	510	.36	18	31	-29
110	.10	9	10	-12	530	.40	19	34	-34
130	.23	65	38	-28	550	.47	0	0	1
150	.36	27	33	23	570	.56	38	42	-45
170	.51	29	42	37	620	.45	16	32	-30
190	.55	7	18	17	640	.50	0	0	0
220	.19	250	73	102	660	.57	0	0	0
240	.28	35	36	-27	710	.51	10	24	21
260	.39	8	21	-19	730	.54	8	19	17
280	.51	18	33	-25	820	.59	17	22	-22
2100	.62	2	7	-9	840	.63	0	0	0
310	.23	31	29	33					

Table IV.  
Observed and Calculated Structure Factors: ( $0kl$ )  
Reflections (Excepting ( $0k0$ ) Reflections.)

$0kl$	$\sin \theta/\lambda$	$I_{\text{obs.}}$	$\pm k$ $\cdot F_{\text{obs.}}$	2.5 $\cdot F_{\text{calc.}}$	$0kl$	$\sin \theta/\lambda$	$I_{\text{obs.}}$	$\pm k$ $\cdot F_{\text{obs.}}$	2.5 $\cdot F_{\text{calc.}}$
001	.19	0	0	-6	022	.36	37	24	-26
002	.33	55	50	55	042	.42	2	11	10
003	.50	10	18	23	062	.49	5	17	9
021	.21	160	62	80	082	.59	0	0	-1
041	.29	4	10	4	023	.51	2	10	-5
061	.40	24	38	36	043	.56	18	26	27
081	.51	12	26	-28	063	.62	0	0	1
0101	.63	5	11	7					



Table V. Observed and Calculated Structure Factors: (*h*0*l*) Reflections Excepting (*h*00) and (00*l*).

<i>hkl</i>	$\sin \theta/\lambda$	<i>I</i> <sub>obs.</sub>	$\pm k$ <i>F</i> <sub>obs.</sub>	2.5 <i>F</i> <sub>calc.</sub>	<i>h</i> 0 <i>l</i>	$\sin \theta/\lambda$	<i>I</i> <sub>obs.</sub>	$\pm k$ <i>F</i> <sub>obs.</sub>	2.5 <i>F</i> <sub>calc.</sub>
201	.25	90	67	72	20 $\bar{2}$	.32	60	63	61
401	.38	6	22	-12	40 $\bar{2}$	.36	11	32	22
601	.51	13	33	29	60 $\bar{2}$	.45	20	45	59
20 $\bar{1}$	.18	120	59	59	80 $\bar{2}$	.56	0	0	9
40 $\bar{1}$	.28	11	25	26	203	.57	7	22	26
60 $\bar{1}$	.41	0	0	3	20 $\bar{3}$	.47	0	0	-7
80 $\bar{1}$	.55	12	32	27	40 $\bar{3}$	.49	13	35	36
202	.41	8	28	23	60 $\bar{3}$	.54	2	12	-8
402	.51	15	36	51	80 $\bar{3}$	.62	15	20	-4

Table VI. Observed and Calculated Structure Factors: General Reflections.

<i>hkl</i>	$\sin \theta/\lambda$	$\pm k$ <i>F</i> <sub>obs.</sub>	2.5 <i>F</i> <sub>calc.</sub>	<i>hkl</i>	$\sin \theta/\lambda$	$\pm k$ <i>F</i> <sub>obs.</sub>	2.5 <i>F</i> <sub>calc.</sub>
111	.21	8	0	261	.44	21	13
131	.27	47	-62	281	.55	8	-9
151	.36	24	16	22 $\bar{1}$	.21	16	-18
171	.47	26	-25	24 $\bar{1}$	.30	36	50
191	.58	0	2	26 $\bar{1}$	.40	14	-15
11 $\bar{1}$	.17	52	71	28 $\bar{1}$	.52	0	-2
13 $\bar{1}$	.24	26	-10	210 $\bar{1}$	.63	30	27
15 $\bar{1}$	.34	52	59	222	.42	36	-44
17 $\bar{1}$	.45	11	15	242	.47	15	-10
19 $\bar{1}$	.57	22	26	262	.55	6	-7
112	.37	30	28	282	.63	23	-14
132	.41	22	18	22 $\bar{2}$	.34	24	-24
152	.47	37	45	24 $\bar{2}$	.40	13	14
172	.56	16	-10	26 $\bar{2}$	.48	20	12
11 $\bar{2}$	.32	36	-35	28 $\bar{2}$	.58	6	0
13 $\bar{2}$	.36	36	-40	223	.58	16	-16
15 $\bar{2}$	.44	0	-2	243	.62	14	16
17 $\bar{2}$	.53	46	-51	22 $\bar{3}$	.49	33	-36
19 $\bar{2}$	.63	8	1	24 $\bar{3}$	.53	0	2
113	.57	8	-9	26 $\bar{3}$	.60	21	-24
133	.56	34	-40	311	.32	18	17
153	.61	0	-4	331	.36	34	-34
11 $\bar{3}$	.49	27	28	351	.44	26	25
13 $\bar{3}$	.51	14	9	371	.53	18	-11
15 $\bar{3}$	.57	32	32	31 $\bar{1}$	.23	26	-26
221	.29	14	9	33 $\bar{1}$	.29	53	80
241	.35	46	62	35 $\bar{1}$	.38	0	-1

Table VI (continued).

$hkl$	$\sin \theta/\lambda$	$\pm k$ $\cdot F_{\text{obs.}}$	2.5 $\cdot F_{\text{calc.}}$	$hkl$	$\sin \theta/\lambda$	$\pm k$ $\cdot F_{\text{obs.}}$	2.5 $\cdot F_{\text{calc.}}$
37 $\bar{1}$	.48	32	35	53 $\bar{1}$	.39	0	-3
39 $\bar{1}$	.59	41	-8	55 $\bar{1}$	.45	32	48
312	.46	19	-17	57 $\bar{1}$	.55	41	9
332	.49	21	-21	512	.57	0	4
352	.55	44	6	532	.60	0	1
312	.34	29	30	512	.40	17	-18
332	.38	18	18	532	.44	22	-21
352	.48	32	45	552	.50	0	8
372	.54	40	-11	513	.51	8	9
313	.62	18	26	533	.54	23	24
313	.47	0	4	621	.53	0	1
333	.51	27	-33	641	.57	33	32
353	.56	16	11	62 $\bar{1}$	.43	32	32
421	.40	41	-50	64 $\bar{1}$	.47	13	11
441	.45	0	-1	66 $\bar{1}$	.55	21	-18
461	.53	29	-30	622	.46	0	-2
481	.60	30	-27	642	.51	20	25
42 $\bar{1}$	.30	31	-27	623	.55	33	-34
44 $\bar{1}$	.37	28	30	711	.59	6	-5
46 $\bar{1}$	.46	13	-11	731	.61	32	-32
48 $\bar{1}$	.58	11	-9	71 $\bar{1}$	.54	40	-5
422	.53	0	-3	73 $\bar{1}$	.57	31	-35
442	.57	18	21	75 $\bar{1}$	.62	0	3
422	.38	38	-53	712	.51	0	3
442	.44	14	-14	732	.53	0	-2
462	.51	0	-10	713	.58	18	19
423	.50	0	5	733	.60	41	-11
443	.54	28	38	82 $\bar{1}$	.56	0	2
511	.46	26	23	84 $\bar{1}$	.60	29	31
531	.48	18	-18	822	.57	32	-38
551	.54	29	27	91 $\bar{1}$	.62	18	18
51 $\bar{1}$	.35	38	48	912	.62	6	5

## Discussion of the Structure.

Each lithium is properly at the center of a tetrahedron of oxygens. Two such tetrahedra share an edge in a reflection plane. Upper and lower corners are shared with tetrahedra in cells above and below, resulting in unending chains of paired tetrahedra in the direction of the  $c$ -axis. These chains are linked sideways by hydroxyl bonding.

In figure 4 the structure is shown projected on the (010) plane. Small doubled circles represent lithiums, two being superposed in the projection due to the reflection plane. Similarly, large doubled circles

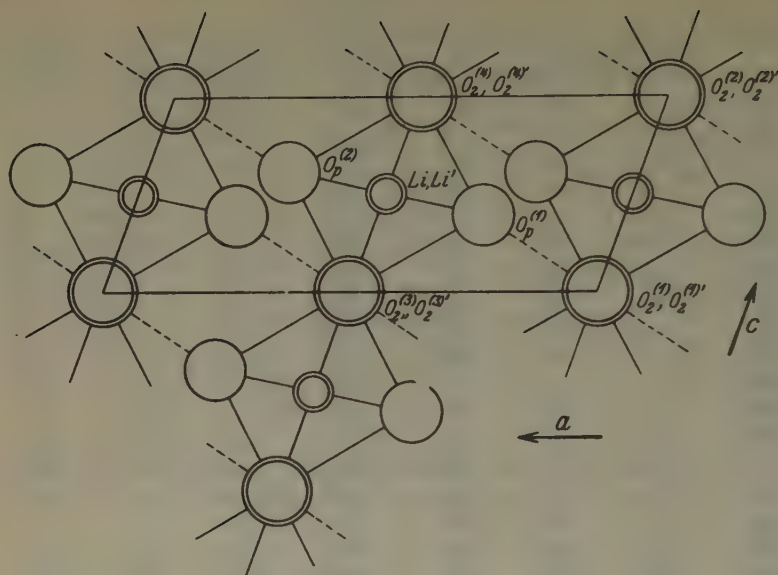


Fig. 4. Projection of Structure on (010).

indicate the two superposed oxygens on the two-fold axes. Single large circles represent oxygens in the reflection planes.

Ionic separations are indicated in table VII, the ions being labelled as in figure 4. Underlined entries correspond to distances within a single tetrahedron.

Table VII. Ionic Separations in  $LiOH \cdot H_2O$ .

	$O_p^{(2)}$	$O_2^{(3)}$	$O_2^{(4)}$	$Li^{(1)}$	$O_2^{(1)}$	$O_2^{(2)}$	$O_2^{(1)'}$
$O_p^{(1)}$	<u>2.99</u>	<u>3.34</u>	<u>3.14</u>	<u>1.95</u>	2.68	3.76	2.68
$O_p^{(2)}$		<u>3.14</u>	<u>3.34</u>	<u>1.95</u>			
$O_2^{(3)}$			<u>3.19</u>	<u>1.97</u>	3.74		3.74
$O_2^{(4)}$				<u>1.97</u>		3.74	
$O_2^{(1)}$						<u>3.19</u>	<u>3.48</u>
$Li^{(2)}$				2.48			

### Hydrogen Positions and Nature of Bonding.

The distance of 2.68 Å between corners of adjacent tetrahedra indicates hydroxyl bonding<sup>1)</sup> of these oxygens. Two such hydroxyl bonds reach from each oxygen on a two-fold axis to two oxygens in the nearest

1) The term "hydroxyl bonding" is used in the sense discussed by J. D. Bernal and H. D. Megaw, Proc. Roy. Soc. London (A) 151 (1935) 384.

reflection plane, and each oxygen in a plane is bonded similarly to two oxygens on axes. The angle between the bonds from an axis oxygen is  $100^\circ$ , and from a plane oxygen is  $80^\circ$ .

In this way eight hydrogens of the twelve per cell are accounted for as lying in general, eight-fold-equivalent positions. But whether these eight are associated most closely with axis oxygens or with plane oxygens remains to be determined. The key to a decision lies in consideration of the disposition of the remaining four hydrogens per cell. Two possibilities need to be examined:

1. The four non-general hydrogens are associated closely with axis oxygens, and the eight hydrogens of the hydroxyl bonds with plane oxygens. The axis oxygens are then in hydroxyl groups, and the plane oxygens in water groups.

2. The four hydrogens are associated closely with plane oxygens into hydroxyl groups, while the eight hydrogens of the hydroxyl bonds form water groups with the axis oxygens.

In the first case, because of the positions of the lithiums the four hydrogens would have to lie on the same axes as the oxygens and between the oxygens and their nearest reflection planes. The bond from an axis oxygen to its associated hydrogen would then bisect the angle of  $100^\circ$  between the hydroxyl bonds which reach that oxygen, resulting in highly improbable angles between all three bonds. The distance between axis oxygens across the nearest reflection plane is  $3.48 \text{ \AA}$ ; and in the event that these oxygens were in hydroxyl groups, the hydroxyls would be very weakly bonded across the plane if at all. On the other hand, oxygens in the plane have a closest distance of approach of  $2.99 \text{ \AA}$ , when they form the common edge of mirrored tetrahedra. This is the smallest separation between any pair of oxygens in the tetrahedra, and can be accounted for somewhat as the result of the proximity of two lithiums; even so it seems unlikely that oxygens in water groups would have this smallest separation.

The second case avoids all these difficulties, and is as probable as the first case is improbable. Here water groups exist on the axis, with an angle of  $100^\circ$  between the bonds. The distance of  $3.48 \text{ \AA}$  between water oxygens not coordinated to the same lithium is quite acceptable. Hydroxyl groups now lie in the plane, and have a separation of  $2.99 \text{ \AA}$  between their oxygens—which is logically the smallest oxygen-oxygen separation in a tetrahedron. The angle between the bond from the plane oxygen to its hydrogen and the hydroxyl bond reaching the plane oxygen can be  $100^\circ$  or more.



The conclusions are then that the oxygens on the axes are in water groups, and the oxygens in the planes are in hydroxyl groups. Hydroxyl bonding occurs between waters and hydroxyls.

The lithium oxygen separation is 1.95 Å and 1.97 Å. In the tetrahedra the  $O_{H_2O} - O_{H_2O}$  separation is 3.19 Å; the  $O_{OH} - O_{OH}$  separation is 2.99 Å; while the  $O_{H_2O} - O_{OH}$  separations of 3.14 and 3.34 Å occur. The types of bonding and bond directions and electrostatic conditions contribute in involved ways to the distortion of the tetrahedra.

### Comparison with $Li_2O$ and $LiOH$ Structures.

$Li_2O$  has a fluorite-type structure<sup>1)</sup>, with lithiums in the fluorine positions and oxygens in place of the calciums. Lithiums lie at the center of perfect oxygen tetrahedra, and atomic separations are:

$$Li-O = 2.00 \text{ Å}, \quad Li-Li = 2.32 \text{ Å}, \quad O-O = 3.27 \text{ Å}.$$

These are similar to the separations observed in  $LiOH \cdot H_2O$ , except that the  $Li-Li$  separation in the latter crystal is larger—due perhaps to the strong binding and consequent reduction in separation between the hydroxyl groups in the reflection planes.

For  $LiOH$  Ernst<sup>1)</sup> reports a structure based upon layers of hydroxyl tetrahedra. Alternate layers have their tetrahedra completely filled with lithiums, but tetrahedra between these are completely empty. For the filled tetrahedra the reported separations are:

$$\begin{aligned} Li-OH &= 1.97 \text{ Å}, \\ Li-Li &= 2.51 \text{ Å}, \\ OH-OH &= 3.05 \text{ Å}, \text{ for two edges of a tetrahedron,} \\ OH-OH &= 3.55 \text{ Å}, \text{ for remaining two edges of the tetrahedron.} \end{aligned}$$

Thus the tetrahedra are very much distorted. The first three separations agree well with those in the  $LiOH \cdot H_2O$  tetrahedra, but the fourth does not.

The unfilled tetrahedra have two edges of 3.55 Å and two of 3.64 Å. Bonding between layers is thus very weak. The complete cleavage parallel to the layers is in agreement with this feature of the structure.

### Summary.

$LiOH \cdot H_2O$  is monoclinic prismatic, with axes  $a = 7.37 \text{ Å}$ ,  $b = 8.26 \text{ Å}$ ,  $c = 3.19 \text{ Å}$ ,  $\beta = 110^\circ 18'$ , and the axial ratios  $a : b : c = 0.892 : 1 : 0.386$ . The density is 1.51 gr./cc., and there are four molecules per cell. The

1) E. Zintl, A. Harder, B. Dauth, Z. Elektrochem. 40 (1934) 588.

2) Th. Ernst, Z. physik. Chem. (B) 20 (1933) 65.

space group is  $C_{2h}^3-C2/m$ , which has reflection planes at  $y = 0^\circ$  and  $y = 180^\circ$ , and two sets of two-fold axes perpendicular to these planes. Each lithium is at the center of a tetrahedron of oxygens. Two such tetrahedra share an edge in a reflection plane and at an angle of  $12.5^\circ$  with the  $a$ -axis. Upper and lower corners of all tetrahedra are shared with tetrahedra in the cells immediately above and below, the edges between these shared corners being parallel to the  $c$ -axis. Thus paired tetrahedra form unending chains in the  $c$ -direction.

Oxygens of the shared tetrahedron edges in reflection planes are in hydroxyl groups, and oxygens of upper and lower tetrahedron corners are in water groups. The chains of paired tetrahedra are linked sideways by hydroxyl bonding between the hydroxyls and waters.

Separations between atoms within a tetrahedron are:

$$\begin{array}{ll} Li-O_{OH} = 1.95 \text{ \AA}, & O_{OH}-O_{H,O}^{(1)} = 3.14 \text{ \AA}, \\ Li-O_{H,O} = 1.97 \text{ \AA}, & O_{H,O}^{(1)}-O_{H,O}^{(2)} = 3.19 \text{ \AA}, \\ O_{OH}-O_{OH} = 2.99 \text{ \AA}, & O_{OH}-O_{H,O}^{(2)} = 3.34 \text{ \AA}. \end{array}$$

Separations for nearest atoms in adjacent tetrahedra are:

$$\begin{array}{ll} Li-Li = 2.48 \text{ \AA}, & O_{H,O}^{(1)}-O_{H,O}^{(1)} = 3.48 \text{ \AA}, \\ O_{OH}-O_{H,O} = 2.68 \text{ \AA}, & O_{OH}^{(1)}-O_{OH}^{(3)} = 3.74 \text{ \AA}. \end{array}$$

Relations between this structure and those given elsewhere for  $Li_2O$  and  $LiOH$  are discussed.

#### Acknowledgement.

The author has had the honor and privilege of working under Professor W. H. Zachariasen, and wishes to express deepest gratitude to Professor Zachariasen for his constant aid and advice in this and all other problems in which the writer has been engaged while at Ryerson Physical Laboratory.

Received August 3, 1939.

## Solid Solutions in the Ternary System *ZnS–CdS–MnS*.

By F. A. Kröger,

Natuurkundig Laboratorium der N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken  
Eindhoven-Holland.

1. *ZnS* forms mixed crystals with *CdS* over the whole composition range, as well when these substances are coprecipitated as when they are heated together at high temperatures. In the binary system *ZnS–MnS*, Schnaase<sup>1)</sup> could show that at room temperature the sphalerite modifications form solid solutions with an interruption between 89 and 20 mol per cents of *MnS*. At high temperatures the wurtzite modifications form a homogeneous phase up to about 50 mol per cents<sup>2)</sup>. For *CdS–MnS* Schnaase found complete miscibility for both the wurtzite and the sphalerite structure, when *CdS* and *MnS* were coprecipitated<sup>3)</sup>.

It seemed of interest to determine the miscibility of *CdS* with *MnS* at high temperatures (900° C) and the solubility of *MnS* in *ZnS–CdS* mixed crystals.

2. Precipitated *ZnS*, *CdS* and *MnS* thoroughly mixed with a few per cents of potassium chloride as a flux material, were heated at 900° C for some hours; afterwards the *KCl* was washed out.

All mixtures with less than 48 mol per cents of manganese proved to give homogeneous products, the colour changing from white to red in dependence of the composition<sup>4)</sup>. Mixtures containing more manganese gave rise to heterogeneous products, consisting of the red mixed crystals *ZnS–CdS–MnS* (wurtzite structure) and practically pure *MnS* (*NaCl* structure). The ternary phase diagram is given in fig. 1.

X-ray photographs, taken with *FeK<sub>α</sub>* radiation, revealed that nearly all products of the mixed crystal phase showed the wurtzite structure. Only products with high *ZnS* content showed the sphalerite pattern. The values for the *a*-axis of the hexagonal unit cell, as derived from our photographs, within the range of error were identical with those computed on the assumption of additivity (Vegard's law). For the *c*-axis the experimental values were slightly greater than the calculated ones; in the centre of the

1) H. Schnaase, Z. Phys. Chem. B **20** (1933) 89.

2) F. A. Kröger, Z. Kristallogr. **100** (1939) 543.

3) The solid solutions seemed not to be stable, however, over the whole composition range, for a mixed crystal of high *MnS*-content on standing showed green spots.

4) Absorption spectra of these substances will be discussed in "Physica".

system the difference was about  $0.03 \text{ \AA}$ , decreasing continuously in the direction of the pure substances.

3. Isomorphous substances usually are completely miscible at room temperature when the cell dimensions do not differ more than 6%. When the differences in the lattice constants exceed 11%, no mixed crystal formation takes place. At higher temperatures the tolerances are larger<sup>1)</sup>.

Obviously in solid solutions internal strains occur, which are correlated with the differences in radii of equivalent ions. It is doubtful,

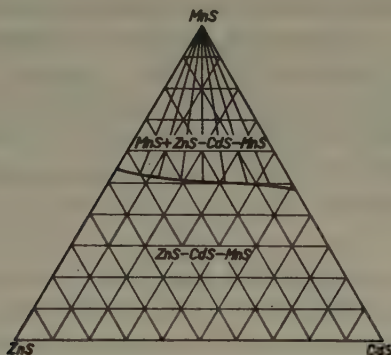


Fig. 1. The ternary phase diagram  $\text{ZnS}-\text{CdS}-\text{MnS}$  for the temperature of  $900^\circ \text{C}$ .

however, whether in our case separation of the green  $\text{MnS}$  takes place under the influence of such strains for the following reasons:

- $\text{ZnS}$  is completely miscible with  $\text{CdS}$ , though the differences in cell dimensions of  $\text{ZnS}$  and  $\text{CdS}$  are twice the differences for  $\text{ZnS}-\text{MnS}$  or  $\text{CdS}-\text{MnS}$ .
- Coprecipitation of  $\text{CdS}$  and  $\text{MnS}$  at room temperature gives mixed crystals over the whole composition range<sup>2)</sup>.
- The differences between the lattice constants for  $\text{ZnS}$  and  $\text{MnS}$  and for  $\text{CdS}$  and  $\text{MnS}$  are practically equal (Table I). Hence a 50%  $\text{ZnS}-\text{CdS}$  mixed crystal has about the same lattice dimensions as pure pink  $\text{MnS}$ . Even now, however,  $\text{MnS}$  is not completely miscible with this 50% mixed crystal.

A different explanation is suggested by the differences in type between the red  $\text{ZnS}-\text{CdS}-\text{MnS}$  mixed crystals and the green  $\text{MnS}$  modification.

1) H. G. Grimm, H. Wolff, Handb. d. Phys. **24** (2) 1101.

2) H. Schnaase, loc. cit.



Table I.

	$a$	$\Delta_a$	$c$	$\Delta_c$
<i>ZnS</i>	3.811 Å		6.234 Å	
		0.165		0.198
<i>MnS</i>	3.976		6.432	
		0.155		0.259
<i>CdS</i>	4.131		6.691	

In all crystals of the wurtzite or sphalerite structures, the bonds are supposed to be of homeopolar character, whereas in crystals with the sodium chloride structures, the bonds presumably are more heteropolar<sup>1)</sup>. In every substance, however, tendencies in both directions are working. In *MnS* these tendencies seem to be practically equal: both structure types occur<sup>2)</sup>. We must expect in this case that the *NaCl* type is not 100% heteropolar, the wurtzite or sphalerite type not 100% homeopolar.

Actually Mehmed and Haraldsen<sup>3)</sup> found from magnetic measurements for all three modifications smaller susceptibilities than are found for ordinary manganous salts, which contain less disturbed  $Mn^{++}$  ions. As must be expected, for the pink modifications (wurtzite and sphalerite) the deviation from the value for free ions is greater than for the green form (*NaCl*).

Even pure *MnS* already occurring, though metastable, in the wurtzite and sphalerite structure, it is not surprising that a certain amount of *ZnS*, *CdS* or *ZnS*–*CdS* is capable of stabilizing these structures for the mixed crystals. The minimum amount of *ZnS*, *CdS* or *ZnS*–*CdS* necessary for this stabilization proves to be practically independent of the differences in lattice constants and is situated at about fifty mol per cents. Thus for the existence of a ternary *ZnS*–*CdS*–*MnS* mixed crystal in a structure with bonds of predominant homeopolar character it is necessary that the *Zn*- or *Cd*-atoms have on the average not less than six other *Zn*- or *Cd*-atoms in their immediate neighbourhood. This suggests that for the substances under consideration the "cationic" interaction is an important factor with regard to the stability of the various lattice types.

Further evidences for the existence of such cationic interaction .

1) H. G. Grimm, H. Wolff, Handb. d. Phys. **24** (2) 993.

2) H. Schnaase, loc. cit.

3) F. Mehmed, H. Haraldsen, Z. anorg. Chem. **235** (1938) 493.

forces are provided by the work of Haraldsen c. s. on the magnetic properties of oxides, sulfides, selenides and tellurides<sup>1)</sup>).

### **Zusammenfassung.**

1. Das ternäre Phasendiagramm für das System  $ZnS-CdS-MnS$  (900° C) wird gegeben.

2. Es wird gezeigt, daß die in diesem System auftretende Entmischung nicht durch Unterschiede in den Gitterkonstanten bedingt ist, vielmehr auf die Verschiedenheit in der Bindungsart zwischen  $MnS$  und  $ZnS-CdS$  zurückzuführen ist.

---

1) H. Haraldsen, W. Klemm, Z. anorg. allg. Chem. **220** (1934) 183; **223** (1935) 415; H. Haraldsen, E. Kowalski, Z. anorg. Chem. **224** (1935) 335.

Eindhoven, 28 July 1939.

Received, September 19, 1939.

## Note on the Wurtzite-Sphalerite Transition of Zincsulfide.

By F. A. Kröger,

Natuurkundig Laboratorium der N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken  
Eindhoven-Holland.

Zincsulfide exists of two modifications, sphalerite and wurtzite, the crystallographical structures whereof are known already for a long time<sup>1)</sup>.

The phase relationship in which these two forms are related to each other was determined by Allen and Crenshaw<sup>2)</sup>. These authors could show, by means of optical and thermochemical methods, that we have to do here with enantiotropy, the transition point lying at  $1020 \pm 5^\circ \text{C}$ .

Dehlinger<sup>3)</sup>, studying transitions in solid metal phases, could show that in the case of so-called "homogeneous" or "one-phase" transition processes the time necessary for complete transformation was dependent both on the temperature and the dimensions of the grains. Whereas an *Au-Cu* single crystal required only a few minutes to transform from the regular to the tetragonal modification, in polycrystalline material the transition process lasted about ten hours.

To explain this phenomenon Dehlinger assumes that transition in one crystal unit takes place, immediately when at some point in the crystal a few atoms (*z*) have arranged themselves in accordance with the new symmetry. Under this assumption the time necessary for the arrangement of the *z*-atoms will be identical with the time of complete transition.

Shôji<sup>4)</sup> predicted on theoretical basis how the transition in zincsulfide could take place in the easiest way, which prediction in fact proved to be true: symmetry planes before and after transition being in a well-defined position to each other.

Since similar fixed orientation relationships are observed in the metal transitions, it was to be expected that Dehlinger's ideas for the metals should apply also to zincsulfide. This proved to be actually the case. While fine crystalline zincsulfide of the wurtzite modification needed about thirty hours heating at  $900^\circ \text{C}$  to be transformed into the sphalerite

1) Struktur-Berichte.

2) A. T. Allen, J. L. Crenshaw, *Z. anorg. Chem.* **79** (1913) 130.

3) U. Dehlinger, *Z. Physik* **74** (1932) 276.

4) H. Shôji, *Z. Kristallogr.* **77** (1931) 397.

form, in a single crystal the same transformation had taken place at the same temperature practically completely within three hours.

Thus we may conclude: zincsulfide occurs in two enantiotropic modifications with a transition point at  $1020 \pm 5^\circ\text{C}$ . The velocity of transformation is a function both of temperature and the dimensions of the crystals.

I am indebted to Mr. F. M. Jacobs for making the X-ray photographs necessary for this note.

Eindhoven, 28 July 1939.

Received, September 19, 1939.

---



## Kürzere Originalmitteilungen und Notizen.

### Über den Falkmanit.

Von J.-E. Hiller, Berlin.

In meiner Arbeit über die Bleispießglanze (1) sprach ich die Vermutung aus, daß es wohl noch andere als die bis dahin beschriebenen Blei-Antimon-Sulfosalze gäbe. Dazu berechtigten mich besonders Debye-Scherrer-Diagramme von Mineralproben aus Minas Geraes, die als Jamesonit bezeichnet waren, aber Pulveraufnahmen lieferten, die den Boulangeritdiagrammen fast völlig glichen. Glücklicherweise erhielt nun Herr Professor Dr. Ramdohr von der Grube Bayerland bei Pfaffenreuth eine größere Menge eines Erzes, das die Grubenverwaltung Jamesonit nannte, von dem aber auch festgestellt worden war, daß es sich bei der Flotation wie Boulangerit verhielt. Dieses Erz wurde auf Grund von Röntgenaufnahmen mit den oben genannten Proben identisch befunden. Ebenso zeigte es sich, daß auch ein bis dahin nicht näher bekanntes Erz von Boliden dasselbe Mineral war. Herr Professor Dr. Ramdohr hat gemeinsam mit O. Ödman (2) dieses neue Mineral beschrieben und Falkmanit benannt.

Da schon die optische Untersuchung im Erzmikroskop zeigte, daß sehr wahrscheinlich der Falkmanit monoklin sein würde, erschien es recht aussichtslos, nähere Angaben auf Grund der Pulveraufnahmen zu machen. Da half uns das Material von Minas Geraes weiter. Der Falkmanit ist in diesem Stück in feinen und stärkeren Nadeln in Quarz gemeinsam mit Pyrit eingewachsen. Durch Flußsäure ließ er sich aber, ohne angegriffen zu werden, herauslösen und aus den so erhaltenen Kristallnadeln wurden unter dem Mikroskop einige ausgewählt, die weder verzwilligt noch subparallel miteinander verwachsen waren, wie es bei diesen Nadeln sonst die Regel ist.

Es gelang nun leicht, eine Drehaufnahme um die Nadelachse, die — wie auch bei den anderen Bleispießglanzen — die  $b$ -Achse ist, zu machen und die Gitterkonstante festzustellen. Die Aufnahme zeigte eine klare intensive Schichtlinie für  $b = 4,05 \text{ \AA}$ , dazwischen aber deutlich eine viel schwächere, so daß  $b = 8,10 \text{ \AA}$  angenommen werden muß. Die Kristalle sind ferner häufig nach einer Fläche taflig ausgebildet. Ein solcher tafliger Kristall wurde sodann senkrecht zur Tafelfläche für eine Laue-Aufnahme durchstrahlt und diese bestärkte mit der einen Symmetrieebene die Annahme, daß der Falkmanit monoklin ist. Die Aufnahme ist bereits bei Ramdohr und Ödman (2) veröffentlicht.

Ein Weissenberg-Diagramm parallel  $b$  ergab weiteren Aufschluß über die Gitterkonstanten und den Winkel  $\beta$ . Sodann wurden an einem ausgesuchten Kristall, der einen  $\beta$  entsprechenden Winkel besaß, Schwenkaufnahmen um  $180^\circ$  um  $a$  und  $c$  gemacht. Es ergaben sich folgende Werte:

$$a = 24,93 \text{ \AA} \quad b = 8,10 \text{ \AA} \quad c = 14,51 \text{ \AA} \quad \beta = 79^\circ 10'$$

$$a : b : c = 3,077 : 1 : 1,791.$$

Unter Zugrundelegung eines Molekulargewichts von 1057,6, das der Formel

$Pb_3Sb_2S_6$  entspricht, ergibt sich die Zahl der Moleküle in der Elementarzelle

$$Z = 10,23.$$

Als gemessene Dichte wurde dabei 6,2 eingesetzt, die theoretische Dichte für  $Z = 10$  wäre 6,06.

Von dem Falkmanit-Material der Grube Bayerland wurde eine chemische Analyse gemacht, deren Ergebnis bei Ramdohr und Ödman (2) mitgeteilt und diskutiert ist. Auf Grund erzmikroskopischer Untersuchung des Analysenmaterials wurden von den eigentlichen Analysenwerten Arsenkies und Bournonit abgezogen; dann ergaben die Molekularprozente mit 100 multipliziert:

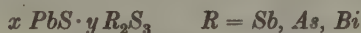
	<i>a</i>	<i>b</i>
<i>Pb</i>	23,18	23,18
<i>Sb</i>	17,06	16,07
<i>S</i>	52,73	52,19

*a*: *Bi* und *As* zum *Sb*, *Se* zum *S* gerechnet;

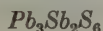
*b*: unter Vernachlässigung dieser Elemente.

Diese Werte entsprechen den Formeln  $Pb_3, Sb_{2,21}S_{6,83}$  für *a* und  $Pb_3Sb_{2,08}S_{6,76}$  für *b*. Ein gewisser Schwefelüberschuß tritt auf jeden Fall auf und der Analyse würde besser die Formel  $Pb_3Sb_2S_7$  entsprechen, die jedoch stöchiometrisch nicht gut vorstellbar ist. Das Molekulargewicht für diese Formel ist 1089,7, sodann  $Z = 9,93$  und die theoretische Dichte 6,245. Diese Daten würden der gemessenen Dichte, die nach Ramdohr (2) eher höher als 6,2 anzunehmen ist, und den Analysenwerten weit besser entsprechen. Auch die Abweichung des *Z*-Wertes von 10 ist geringer, wenn man auch nicht vergessen darf, daß der erstgenannte Wert bei der Größe der Zelle — die Gitterkonstanten besitzen einen Fehler von 0,02 für *b* und 0,03 für *a* und *c* — nicht als unbefriedigend bezeichnet werden darf.

In neuerer Zeit sind nun allerdings amerikanische Autoren (3 und 4), um der Analyse gerecht zu werden, von den bisher üblichen Formeln für die Bleisulfosalze



abgewichen und haben auf Grund des spezifischen Gewichtes, des Zellvolumens und des Analysenergebnisses die Formeln gebildet. Wenn man sich diese Methode zu eigen macht, kommt man unbedingt zu der Formel  $Pb_3Sb_2S_7$  und man muß dann das Antimon in zwei verschiedenen Wertigkeiten (3- und 5-wertig) annehmen. Es erscheint mir jedoch dies nicht sehr wahrscheinlich, zumal die anderen Bleispießglanze keinen Anlaß für eine solche Theorie geben. Ich glaube viel eher, daß die Formeln des alten Typus in Wirklichkeit die Idealzusammensetzung dieser Mineralien wiedergeben, die abweichenden Analysenwerte aber durch geringen, nicht stöchiometrischen Ersatz entweder der beiden Metalle untereinander oder der *R*-Metalle mit Schwefel zu erklären sind. Unter Umständen — und der Fall liegt vielleicht hier vor — können auch vielleicht in dem Metallgerüst Leerstellen auftreten und der scheinbare Schwefelüberschuß wäre als Metallüberschuß zu deuten. Deshalb möchte ich für den Falkmanit die Idealformel



beibehalten.

Diese Formel reiht den Falkmanit in der graphischen Darstellung des Chemismus der Bleispißglanze (1) gerade in der größeren Lücke zwischen Meneghinit und Boulangerit ein. Sie wurde früher auch dem Boulangerit zugeschrieben, ist jedoch nicht mit dessen Zellvolumen in Einklang zu bringen. Der Boulangerit hat die Zusammensetzung  $Pb_5Sb_4S_{11}$ .

## Falkmanit, Film 781. Pfaffenreuth.

I.	$\theta/2$	$\sin^2 \theta/2$	Indizes
ssw	12,69	0,0482	(412)
sw	13,71	0562	(020) (600)
sw	14,32	0612	(602) (021)
st	15,08	0678	(413)
ssw	15,78	0740	(004)
ssw	16,34	0792	(702) (513)
m	16,96	0851	(214)
m	17,51	0905	(504) (314) (422)
m	18,17	0972	(800)
st	18,70	1028	(323) (522) (604)
sst	20,15	1186	(405) (614) (622)
m	20,94	1277	(030) (505)
sw	24,05	1660	(006)
verw	24,46	1714	(325)
	24,66	1753	(316)
m	25,47	1850	(606) (525)
m	26,75	2026	(334)
m	28,07	2214	(12.0.0)
m	28,72	2309	(526) (825) (217)
ssw	29,59	2439	(10.2.4) (833)
m	30,24	2536	(242) (932)
sst	31,31	2701	(826)
st	33,41	3032	(14.0.0) (12.2.4) (344)
m	34,10	3143	(12.0.6) (636)
ssw	35,21	3325	(644) (12.2.5)
sw	36,88	3602	(409) (15.0.4) (918)
sw	37,23	3659	(509) (10.2.7) (637)
sw	39,34	4019	(845) (546) (353) (552)
st	41,22	4343	(752) (12.1.8)
sw	42,45	4556	(852) (12.4.3) (547) (838) (829)
sst	43,41	4723	(929)
sw	44,20	4860	(12.0.9) (3.3.9) (10.4.6)
sw	44,78	4961	(655) (10.3.8)
sw	45,28	5148	(13.0.9) (18.1.4) (16.3.3) (256) (10.0.10)
m	46,40	5244	(18.0.5)
m	47,00	5349	(4.0.11) (11.0.10) (8.2.10)
m	47,75	5480	(15.3.6) (12.3.8) (3.6.3)
m	48,33	5580	(660) (848) (16.0.8)
m	49,35	5757	(19.0.5) (5.3.10)

## Falkmanit, Film 781. Pfaffenreuth (Fortsetzung).

I.	$\theta/2$	$\sin^2 \theta/2$	Indizes
m	51,93	6113	(18.2.6) (7.2.11) (12.3.9) (14.4.6) (860)
sw	52,00	6210	(11.0.11) (9.3.10) (16.4.0)
m	52,90	6361	(16.3.7) (960) (962)
m	54,92	6697	(5.3.11) (3.4.10) (12.5.6)
sst	64,73	8178	(13.4.10) (774)

Die Schwenkaufnahme um die  $a$ -Achse wurde in den ersten vier Schichtlinien ausgewertet. Es ergaben sich folgende Indizes: (nebeneinanderstehende Indizes bedeuten mehrfache Deutung desselben Reflexes)

<u>0. Schichtlinie.</u>	<u>I. Schichtlinie.</u>	<u>II. Schichtlinie.</u>
(017) (035)	(141)	(216)
(027) (008)	(127)	(242)
(018)	(154)	(218) (244)
(019) (046) (053)	(1.1.10) (155)	(245) (238)
(038)	(164) (149)	(239) (2.2.11)
(0.1.10)	(172) (159) (1.2.12)	(273) (267)
(0.2.10) (048) (056)	(1.4.11) (1.3.12)	(2.2.13)
(057) (064)	(1.5.10) (168)	(276) (269)
(066) (0.0.12)	(181) (177)	(2.2.14) (282)
(074)		
(0.4.11)		
(0.2.13) (076)		
(069)		
(0.6.10) (0.2.14)		
<u>III. Schichtlinie.</u>	<u>IV. Schichtlinie.</u>	
(321)	(420) (413)	
(334) (316)	(423) (432)	
(326)	(434)	
(364) (357) (3.3.10)	(460) (461) (456)	
(366) (3.4.10)	(4.0.11) (463)	
(372) (359) (3.2.12)	(4.3.10) (464)	
(374)	(465)	
(375) (368)	(4.2.12)	
(3.5.10)	(474) (4.0.13)	
(376) (369) (3.4.12)	(4.5.11) (477) (480)	
(382) (377)		

Da eindeutige Auslöschungen nicht festgestellt werden können, muß auf die Bestimmung der Raumgruppe verzichtet werden. ( $h00$ ) und ( $00l$ ) ist nur mit  $h$  bzw.  $l = 2n$  vorhanden. ( $h0l$ ) wäre bei geeigneter Auswahl der mehrdeutigen Reflexe mit  $h = 2n$  möglich. ( $hkl$ ) ist in allen Ordnungen vorhanden.



Die nahe chemische, morphologische und paragenetische Verwandtschaft des Falkmanits mit dem Boulangerit macht einen kurzen Vergleich dieser beiden Mineralien notwendig. Die große Ähnlichkeit der beiden Pulverdiagramme ist bereits durch das Nebeneinanderstellen der  $\sin^2 \theta/2$  bei Ramdohr und Ödman (2) gezeigt worden. Die Gitterkonstanten beider Mineralien sind:

Boulangerit:  $a = 17,88 \text{ \AA}$   $b = 8,04 \text{ \AA}$   $c = 14,83 \text{ \AA}$

Falkmanit:  $a = 24,93 \text{ \AA}$   $b = 8,10 \text{ \AA}$   $c = 14,51 \text{ \AA}$   $\beta = 79^\circ 10'$

Die Achsenverhältnisse:

Boulangerit:  $a : b : c = 2,2239 : 1 : 1,8445$

Falkmanit:  $a : b : c = 3,0377 : 1 : 1,7913$

Beim Boulangerit zeigte eine neue, sehr lang belichtete Drehaufnahme um die  $b$ -Achse (Nadelachse) eine schwache Zwischenschichtlinie.

Die Dichte ist beim Boulangerit 5,80, beim Falkmanit 6,06 theoretisch und 6,20 gemessen.

Auf die große Ähnlichkeit der Winkel in der Zone der  $b$ -Achse, die an den Kristallnadeln von Minas Geraes gemessen wurden, hat Herr Professor Dr. Ramdohr schon hingewiesen. Seine Ergebnisse seien hier als Komplementwinkel [also gemessen zu (100) statt (040) am Boulangerit] wiedergegeben und die Flächen monoklin indiziert.

Boulangerit	Falkmanit
(100) : (302) = $20^\circ 14'$	$22^\circ$ = $(\bar{1}\bar{1}0) : (401)$
(100) : (101) = $28^\circ 56'$	$29^\circ$ = (100) : (301)
(100) : (102) = $47^\circ 52'$	$48^\circ$ = (100) : (101)
(100) : (106) = $73^\circ 14'$	$72^\circ$ = (100) : (104)
(100) : (1.0.10) = $79^\circ 45'$	$79^\circ 50'$ = (100) : (001)
(100) : (001) = $90^\circ$	$90^\circ$ = (100) : ( $\bar{1}05$ )

Die Winkelwerte der tafligen Kristalle ergaben, daß diese nach der Fläche taflig sind, die (102) am Boulangerit entspricht. Der Falkmanit von Minas Geraes ist also nach (101) taflig, ferner herrscht auch (301) vor.

Ich danke Herrn Professor Dr. Ramdohr für die Anregung und das Material für diese Untersuchung, Herrn Dr. W. Hofmann für die Anfertigung der Weißenbergaufnahme und seinen Rat bei ihrer Auswertung und der Deutschen Forschungsgemeinschaft, die mir durch ein Stipendium diese Arbeit ermöglichte.

#### Literaturverzeichnis.

1. Joh.-E. Hiller, Z. Kristallogr. **100** (1938) 128.
2. P. Ramdohr und O. Ödman, N. Jahrbuch 1939.
3. C. Palache, W. E. Richmond, H. Winchell, Americ. Min. **23** (1938) 821.
4. C. W. Wolfe, Americ. Min. **23** (1938) 790.

Min.-petrogr. Institut der Universität Berlin.

Eingegangen am 17. August 1939.

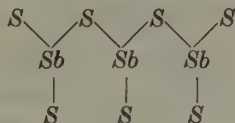
**Nachtrag zu der Arbeit von J. E. Hiller:  
»Röntgenographische Bestimmungsmethoden und Unter-  
suchung der Bleispißglanze«.**

Von J.-E. Hiller und Wilhelm Hofmann, Berlin.

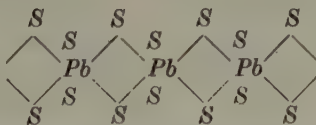
In einer kürzlich erschienenen Arbeit teilte einer von uns (Hiller) die Gitterkonstanten einer Reihe von Bleispißglanzen mit<sup>1)</sup>. Es wurde bemerkt, daß in Richtung der Nadelachse stets eine Gitterkonstante von 4 Å oder ein Vielfaches davon vorhanden ist. Dies trifft auch auf Falkmanit zu, dessen Gitterkonstanten im folgenden mitgeteilt werden<sup>2)</sup>. In der Deutung wurde auf frühere Arbeiten des anderen von uns (Hofmann)<sup>3)</sup> in folgender Weise Bezug genommen:

»W. Hofmann hat in seinen Arbeiten festgestellt, daß die 4-Å-Gitterkonstante beim Antimonglanz und beim Wolfsbergit durch Ketten  $Sb-S-Sb$  und  $Cu-S-Cu$  gebildet wird. Die starken Attraktionskräfte parallel diesen Ketten bedingen die gestreckte bis nadelige Ausbildung der Kristalle in dieser Richtung. Der gleichfalls nadelige Habitus der Bleispißglanze und das Auftreten der 4-Å-Gitterkonstante oder eines Vielfachen davon bei allen Vertretern dieser Gruppe macht es sehr wahrscheinlich, daß den Strukturen der Bleispißglanze ein ähnlicher Bauplan zugrunde liegt«.

Es sei nachgetragen, daß der zweitgenannte Verfasser schon früher in einer weiteren Arbeit<sup>4)</sup> eine vollständigere Deutung der Periode von 4 Å gegeben hatte. Danach liegen diesem Wert zwei Motive zugrunde. Dies sind Pyramidenketten



und Oktaederketten



Die Pyramidenketten allein bestimmen die Periode von 3,83 Å in der Nadelachse von Antimonit. Daß die Periode in der Faserrichtung der Bleispißglanze immer etwas größer ist, wird bei gleichzeitigem Vorhandensein von Oktaederketten verständlich. Diese erfordern eine Periode von 4,18 Å, wenn man die Atomabstände im Bleiglanz zugrunde legt.

Die Pyramidenketten sind als Baumotiv durch die Strukturbestimmungen

- 1) J. E. Hiller, Z. Kristallogr. (A) **100** (1938) 128.
- 2) Derselbe Z. Kristallogr. **102** (1939) 425.
- 3) W. Hofmann, Z. Kristallogr. **84** (1933) 177, **86** (1933) 225.
- 4) Derselbe, Z. Kristallogr. **92** (1935) 161.

von  $Sb_2S_3$  und  $CuSbS_3$  völlig gesichert<sup>1)</sup>. Dies gilt nicht für die Oktaederketten, so daß weiterhin das Bedürfnis der Strukturbestimmung eines Bleisulfosalzes besteht.

1) W. Hofmann, Z. Kristallogr. 84 (1933) 177; 86 (1933) 225.

Berlin, Mineralogisches Institut der Universität und Institut für Metallkunde der Technischen Hochschule.

Eingegangen am 18. August 1939

## Die Begriffe »Gestalt—Tracht—Habitus« in der Kristallmorphologie.

Von W. Nowacki, Bern.

Die Begriffe »Gestalt—Tracht—Habitus« werden in der Kristallographie bald synonym, bald in dieser oder jener Bedeutung verwendet. Wir möchten folgenden Vorschlag der Definition obiger Begriffe zur Diskussion bringen:

1. Gestalt  $\equiv$  räumlicher Streckenkomplex der Kanten des Polyeders. Zwei Kristallpolyeder haben die gleiche Gestalt, wenn sie in topologischem Sinne isomorph sind, d. h. wenn zwischen ihnen eine ein-eindeutige und inzidenzerhaltende Abbildung hergestellt werden kann. Beispiel: Fig. 1, I = II, zwei Polyeder von Dreiecken und Achtecken mit gleicher gegen-

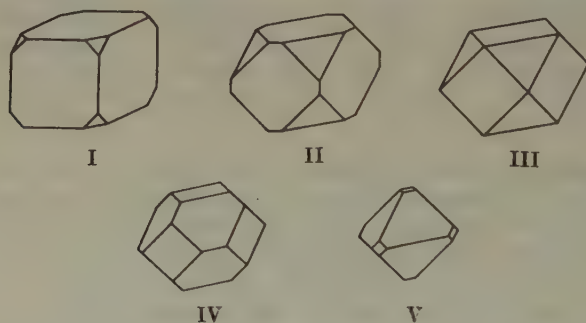


Fig. 1.

seitiger Anordnung begrenzt; Fig. 2, I = II = III; Fig. 3, I = II, trotz verschiedener Symmetrie. — Der Begriff »Gestalt« ist mathematisch eindeutig bestimmt.

2. Tracht<sup>1)</sup>  $\equiv$  Kombination der begrenzenden Kristallformen. Zwei Kristallpolyeder weisen dieselbe Tracht auf, wenn bei ihnen dieselben begrenzenden Formen vorhanden sind. Beispiel: Fig. 1, I = II = III = IV = V, überall Formenkombination = Würfel + Oktaeder; Fig. 2, I = II = III, hex.

1) Vgl. P. Niggli, Lehrbuch der Mineralogie. 2. A., I. Bd., S. 641, wo diese Definitionen eingeführt wurden.

Prisma + Pinakoid; Fig. 3, I  $\neq$  II, da bei I Würfel, bei II drei Pinakoide vorhanden sind. — Der Begriff »Tracht« ist mathematisch eindeutig bestimmt.

3. Habitus<sup>1)</sup>  $\equiv$  Metrische Ausbildungsweise der Formen. Zwei Polyeder haben denselben Habitus, wenn ähnliche Formen ungefähr gleiche Größe haben. Beispiel: Fig. 4, II = III = IV = kubooktaedrischer Habitus; Fig. 2,

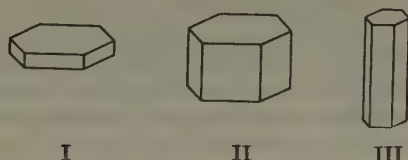


Fig. 2.

I = tafeliger, II = isometrischer, III = stengliger Habitus; Fig. 3, I = II = isometrischer Habitus. — Der Begriff Habitus ist mathematisch nicht eindeutig fixiert, da die Abgrenzung zu dem einen oder anderen Grenzfall



I kubisch-holoedrisch    II triklin-holoedrisch

Fig. 3.

der Willkür des Autors überlassen bleibt; doch werden in vielen Fällen die meisten Beobachter dieselbe Entscheidung fällen.

Je nachdem, unter welchem Gesichtspunkt man die Morphologie der Kristallpolyeder betrachtet, ob topologisch, gruppentheoretisch oder metrisch, wird man zwangsläufig zu den Begriffen Gestalt, Tracht oder Habitus geführt.

1) Vgl. P. Niggli, Lehrbuch der Mineralogie. 2. A., I. Bd., S. 641, wo diese Definitionen eingeführt wurden.

Bern (Schweiz), den 21. August 1939. Mineralogisches Institut der Universität.

Eingegangen am 23. August 1939.



## The Double Refraction of $BaCdCl_4 \cdot 4H_2O$ .

By F. M. Quodling and D. P. Mellor, Sydney.

In a recent communication<sup>1)</sup> reference was made to what, at that time, we believed was a value for the double refraction of  $BaCdCl_4 \cdot 4H_2O$ . The figure quoted and attributed to Murmann and Rotter<sup>2)</sup> does not, however, represent this quantity although it is of the same order as the correct one. We have since determined the principle refractive indices of  $BaCdCl_4 \cdot 4H_2O$  by the usual immersion method. As reported earlier, the double refraction is relatively low so that argument set out in our previous communication is not substantially affected. The refractive indices obtained were:

$$\begin{array}{ll} \alpha_D = 1.610 \pm .003 & \beta_D = 1.646 \pm .003 \\ \gamma_D = 1.653 \pm .003 & \text{Double refraction} = 0.034 \pm .006. \end{array}$$

1) Z. Kristallogr. 97 (1937) 522.

2) S.-Ber. Akad. Wiss. Wien 34 (1859) 184.

Received, June 28, 1939.

## Eingegangene Bücher.

**Die Entstehung der Gesteine.** Ein Lehrbuch der Petrogenese. Von T. F. W. Barth, C. W. Correns und P. Eskola. Herausgegeben von C. W. Correns. Berlin, Verlag Julius Springer. 1939. VIII, 422 Seiten mit 240 Abbildungen.

**K. Jelinek, Kurzes Lehrbuch der physikalischen Chemie.** Heft II. Deventer: N. V. Uitgevers-Mij, AE. E. Kluwer. 1939. XII, 292 Seiten mit 149 Figuren und 29 Tabellen.

**M. Mehmel, Nomogramme zum Mineralbestimmen mit Röntgenstrahlen.** Berlin, Verlag der Deutschen Mineralogischen Gesellschaft e. V. Jena: Verlag Gustav Fischer. 1939. 43 Tafeln.

**G. Wassermann, Texturen metallischer Werkstoffe.** Berlin: Verlag Julius Springer. 1939. IV, 194 Seiten mit 184 Abbildungen.

## Strukturbericht:

### 22. Titelsammlung.

(16. Juli 1939 bis 30. September 1939.)

Bearbeitet von P. Niggli (Zürich) und W. Nowacki (Bern)  
unter Mitwirkung von Fachgenossen.

#### I. Allgemeiner Teil.

□ bedeutet Ausgabe in Buchform.

##### 1. Allgemeine Strukturlehre und physikalisch-chemische Grundlagen.

N. S. Akulov and I. A. Bazurin, Kinetics of the plastic deformation of crystals. J. exptl. theor. Phys. USSR. 8 (1938) 745 [zit. nach CA. 33 (1939) 4844<sup>2</sup>].

□ O. M. Angeles, Berechnungs- und graphische Methoden in der Kristallographie. Leningrad: Staatl. Univ. 1939. 300 S. 15 Rbl. [zit. nach CZ. 110 (1939) II, 1654].

D. Balarew, Die Übertragungssphäre der Einwirkung der Kräfte in einem Realkristallsystem. Atti del X Congr. internaz. chimica, Roma, 15–21 maggio 1938–XVI, vol. II (1938) 103–110, 3 Fig.

D. Balarew, Der disperse Bau der festen Realsysteme und seine thermodynamische Begründung. Kolloid. Z. 88 (1939) 161–171, 12 Fig.

N. V. Belov, Classification of closest and close packings. C. R. (Doklady) Acad. Sci. URSS. [N. S.] 23 (1939) 170–174, 16 Fig.

□ L. Bergmann, Der Ultraschall und seine Anwendung in Wissenschaft und Technik. 2. A. 358 S., 225 Abb., 1939, VDI-Verlag G. m. b. H., Berlin.

H. A. Bethe and J. G. Kirkwood, Critical behavior of solid solutions in the order-disorder transformation. J. chem. Physics 7 (1939) 578–582.

J. M. Bijvoet und C. H. Mac Gillavry,

Ist es möglich, ein Strukturmodell eines Kristalls allein aus den Beugungserscheinungen der Röntgenwellen abzuleiten? Chem. Weekbl. 36 (1939) 330–331 [zit. nach CZ. 110 (1939) II, 1239].

H. Bochs, Genaue Bestimmung von Gitterkonstanten mittels Elektronenstrahlen bei verschiedenen Kristallitgrößen. Ann. Physik [5] 35 (1939) 333 bis 349, 15 Fig.

M. Born, Thermodynamics of crystals and melting. J. chem. Physics 7 (1939) 591–603, 8 Fig.

M. J. Buerger, The photography of interatomic distance vectors and of crystal patterns. Proc. Nation. Acad. Sci. USA. 25 (1939) 383–388.

J. M. Burgers, Some considerations on the fields of stress connected with dislocations in a regular crystal lattice. II. (Solutions of the equations of elasticity for a non-isotropic substance of regular crystalline symmetry.) Proceed. Kon. Nederl. Akad. Wetensch. Amsterdam 42 (1939) No. 5, 378–399.

V. Caglioti und G. Giacomello, Strukturanalysen und chemische Bindungen. Atti X Congr. int. Chim., Roma 2 (1938) 176–194 [zit. nach CZ. 110 (1939) II, 1639]. — Gitterkonstanten von  $KHF_2$ .

A. Cavinato, Dimostrazione della identità matematica tra equazioni del Laue e relazione del Bragg. Atti Accad.

naz. Lincei, Rend., Cl. Sci. fis. mat. nat. [6] **29** (1939) 319–321.

G. Cohn och J. A. Hedvall (efter experiment av A. Assarsson och S. Berger), Fotoaktivering av kristaller och dess inverkan på adsorptionsprocesser. Svensk Kemisk Tidsk. **51** (1939) 163–173, 5 Fig.

D. Dervichian, Correspondance entre les changements d'état à deux et à trois dimensions. J. Physique Radium [7] **10** (1939) 333–349, 20 Fig.

F. Dupré la Tour, Diffraction des rayons X par une poudre cristalline étendue sur une surface plane immobile. C. R. Acad. Sci. Paris **208** (1939) 51–53.

R. P. Feynman, Forces in molecules. Physic. Rev. [2] **56** (1939) 340–343.

P. Ch. Fine, The normal modes of vibration of a body-centered cubic lattice. Physic. Rev. [2] **56** (1939) 355–359.

W. Franz, Zur Theorie des elektrischen Durchschlags kristallischer Isolatoren. Z. Physik **113** (1939) 607–636, 10 Fig.

H. Fröhlich, Theory of electrical breakdown in ionic crystals. II. Proc. Roy. Soc. London [A] **172** (1939) 94–106.

H. Fröhlich, Dielectric breakdown in ionic crystals. Physic. Rev. [2] **56** (1939) 349–352.

H. Fröhlich and N. F. Mott, The mean free path of electrons in polar crystals. Proc. Roy. Soc. London [A] **171** (1939) 496–504.

T. Fujiwara and D. Onoyama, Long curved X-ray spectral lines obtained by the method of convergent X-rays. J. Sci. Hiroshima Univ. [A] **9** (1939) 115–123, 10 Fig.

W. E. Garner, Reactions in the solid state. Sci. Progress **33** (1938) 209–229, 13 Fig.

P. Gombás, Bestimmung der Lage und Breite des Energiebandes der Valenzelektronen der Metalle Na, K, Rb und Cs. Z. Physik **113** (1939) 150–160, 1 Fig.

E. T. Goodwin, Electronic states at the surfaces of crystals. IV. The activation of adsorbed atoms by surface electrons. Proc. Cambridge philos. Soc. **35** (1939) 474–484.

A. Guinier, La diffraction des rayons X aux très petits angles: application à l'étude de phénomènes ultramicroscopiques. Ann. Physique **12** (1939) 161–237, 21 Fig.

F. Hal'perin, The dielectric constant for X-rays. J. exptl. theor. Phys. USSR. **7** (1937) 1359–1372 [zit. nach CA. **33** (1939) 4870\*].

H. Hansen†, Die Schwächung monochromatischer Röntgenstrahlen in flüssigem und gasförmigem  $CS_2$ ,  $CH_2Cl_2$  und  $C_2H_5Br$  sowie in gasförmigem  $CH_3J$  zwischen 0,1623 und 1,933 Å. Ann. Physik [5] **35** (1939) 524–546, 9 Fig.

H. Harms, Über die Energieverhältnisse der OH–OH-Bindung. Z. physik. Chem. [B] **43** (1939) 257–270, 2 Fig.

G. G. Harvey, On the total scattering of X-rays from crystals. Physic. Rev. [2] **56** (1939) 242–247. — *Theor. Abh.*

G. G. Harvey, On alleged discontinuities in the diffuse scattering of X-rays from crystals at small angles. Physic. Rev. [2] **56** (1939) 247–249, 3 Fig.

J. A. Hedvall, Die Abhängigkeit der chemischen Aktivität fester Stoffe von anderen als thermischen Zustandsänderungen. Atti del X Congr. Intern. di Chimica-Roma, 15–21 Maggio 1938-XVI. Vol. II (1938) 255–268, 6 Fig.

J. A. Hedvall, Reactions between substances in solid state, with special regard to systems containing silica. Proc. Sympos. Chemistry of Cements, Stockholm, 1938, 42–58, 13 Fig.

J. A. Hedvall and G. Cohn, Reaktionen im festen Zustand. Kolloid-Z. **88** (1939) 224–240, 6 Fig. — *Sammelreferat.*

Heou-Feo Tseou, "Effective electron density" and chemical behavior. J. Amer. chem. Soc. **61** (1939) 2164–2163.

□ J. H. Hibben, The Raman effect and its chemical applications. A. C. S. Monograph No. 80, 544 pp., 29 chapt., Reinhold Publishing Corporation, 330 West 42nd Street, New York, 1939, price \$ 41.00.

R. Hilsch, Elektronenleitung in Kristallen. Naturw. 27 (1939) 489–492, 3 Fig.

J. O. Hirschfelder and E. Wigner, Some quantum-mechanical considerations in the theory of reactions involving an activation energy. J. chem. Physics 7 (1939) 616–628, 9 Fig.

□ Anniv. vol. K. Honda, Sendai, Japan 1936 (Sci. Rep. Tôhoku Imp. Univ. [1. s.]).

R. B. Jacobs, X-ray measurements of compressibility. Physic. Rev. [2] 56 (1939) 214–212 (Vortragsreferat).

H. Jensea, Zur physikalischen Deutung der kristallographischen Ionenradien. Angew. Chem. 52 (1939) 583 bis 586, 2 Fig.

W. Klemm, Übersicht über die Erscheinungsformen des Magnetismus; die Anwendung, insbesondere in der anorganischen Chemie. Z. Elektrochem. 45 (1939) 583–592, 40 Fig.

E. B. Knopf and E. Ingerson, Structural petrology. Geol. Soc. America, Mem. 6, publ. by the Soc., Nov. 1938, Judd & Detweiler, Inc., Washington, D. C. — *Kap. über plastische Deformation von Einkristallen.*

St. Koch, The inner structure of the elementary magnetic region in a real crystal. Kgl. Norske Videnskab. Selskabs, Forh. 11 (1938) 173–176 (Pub. 1939) [zit. nach CA. 33 (1939) 4844<sup>5</sup>].

K. Kodera, Chemical studies by means of molecular beams. VII. A method of measuring the intensity of potassium atomic beams with an incandescent tungsten surface. Part. 4. Bull. chem. Soc. Japan 14 (1939) 114–121, 8 Fig.

K. Kodera, Chemical studies by means of molecular beams. VIII. A method of measuring the intensity of

potassium atomic beams with an incandescent tungsten surface. Part. 2. Bull. chem. Soc. Japan 14 (1939) 141–147.

T. A. Kontorowa und Ja. I. Frenkel, Zur Theorie der plastischen Deformation und Zwillingsbildung von Kristallen. J. exp. theor. Physik 8 (1938) 89–95 [zit. nach CZ. 110 (1939) II, 1637].

E. Kordes, Ermittlung von Atomabständen in Verbindungen aus der Lichtbrechung. Angew. Chem. 52 (1939) 513 bis 514 (Vortragsreferat).

C. Kurylenko, Franges au voisinage de la discontinuité *K* des rayons X. Thèse Fac. Sci. Univ. Paris 1939, 75 pp., 34 Fig., Jouve & Cie. Edit.

M. A. Lacroix, Notice nécrologique sur Giuseppe Cesaro. Bull. Soc. Franç. Min. 62 (1939) 91–95.

H. W. Leverenz and F. Seitz, Luminescent materials. J. appl. Physics 10 (1939) 479–493, 28 Fig. — *Überblick.*

□ A. Liechti (mit Beiträgen von W. Minder), Röntgenphysik. IX, 308 S., 227 Abb., J. Springer, Wien, 1939, geb. RM. 31.80.

I. Lifshits, X-ray investigation of first-order internal stresses in polycrystals. J. exptl. theor. Phys. USSR. 8 (1938) 581–592 [zit. nach CA. 33 (1939) 5254<sup>1</sup>].

K. Lonsdale, Diamagnetic anisotropy of organic molecules. Proc. Roy. Soc. London [A] 171 (1939) 541–568, 3 Fig.

Y. Matsunaga, On the densities of various fibres and the widths of the intermicellar spaces. Mem. College Sci. Kyoto Imp. Univ. [A] 21 (1938) 219–232.

V. I. Mikheev and V. N. Dubinina, X-ray determinative tables for minerals. Part II. Ann. Inst. Mines Leningrad 13 (1939) 1–136.

G. Molière, Berechnung verallgemeinerter Gitterpotentiale. Z. Kristallogr. (A) 101 (1939) 383–388.

G. Molière, Zur Theorie des festen Zustandes und des Schmelzpunktes. Ann. Physik [5] 35 (1939) 577–596, 5 Fig.



G. Molière, Quantenmechanische Theorie der Röntgenstrahleninterferenzen in Kristallen. II. Dynamische Theorie der Brechung, Reflexion und Absorption von Röntgenstrahlen. *Ann. Physik* [5] **35** (1939) 297–343, 2 Fig.

□ G. Moreau, Les déformations élastiques et plastiques des réseaux cristallins. *Fasc. 35 Mém. Sci. physiques.* — 1 vol. in 8°, 62 pp., 22 figs., Gauthier-Villars, Paris 1937, frs. 20.60.

□ L. M. Myers, *Electron optics, theoretical and practical.* 618 pp., 379 figs., Chapman & Hall Ltd., London, 1939, SFr. 48.75.

B. R. A. Nijboer, On the theory of electronic semiconductors. *Proc. phys. Soc. London* **51** (1939) 575–584, 5 Fig.

Yu. N. Obraztsov, Influence of local order on the dispersion of X-rays by mixed crystals. *J. exptl. theor. Phys. USSR.* **8** (1938) 593–598 [zit. nach CA. **33** (1939) 4844\*].

H. O'Daniel, Isomorphie und Mischkristalle. *Naturw.* **27** (1939) 541 (Vortragsreferat).

L. Palatnik, Die röntgenographische Untersuchung von elektrolytischen Niederschlägen. II. *Mitt. J. techn. Physik* **7** (1937) 2103–2110 [russ.; zit. nach CZ. **110** (1939) I, 4883]. — L. Palatnik und I. Lukow, III. *Mitt. ib.* 2111–2114.

L. Pauling, Bedeutung der Resonanz für die Natur der chemischen Bindung und die Struktur der Moleküle. *Uspechi Chimii* **7** (1938) 1342–1354 [zit. nach CZ. **110** (1939) II, 997].

□ W. G. Penney, The quantum theory of valency. D. Van Nostrand Co., Inc., New York. 1936.

□ R. Perrin et M. Roubault, Le granite et les réactions à l'état solide. *Gouv. Gén. de l'Algérie. Bull. Serv. Carte Géol. Algérie.* 5e sér.: *Pétri.*, no. 4, 168 pp., 6 pl., 1939, Alger, Imp. La Typo-Litho & J. Carbonel.

M. W. Porter and R. C. Spiller, Crystallo-chemical analysis. The Barker

index at Oxford. *Nature, London* **144** (1939) 298–299.

G. D. Preston, Diffraction of X-rays by crystals at elevated temperatures. *Proc. Roy. Soc. London [A]* **172** (1939) 116–126, 11 Fig.

□ F. Raaz und H. Tertsch, Einführung in die geometrische Kristallographie und Kristalloptik und deren Arbeitmethoden. 260 Abb., IX, 215 S., J. Springer, Wien, 1939, Preis RM. 48.60.

M. Roubault and R. Perrin, Diffusion at a distance in solids and corrosion between crystals. *Congr. chim. ind., C. R. 18me Congr., Nancy Sept.–Oct. 1938*, 1088–1095 [zit. nach CA. **33** (1939) 61087\*].

I. I. Sasslawski, Molekularvolumina in der Kristallchemie. *Chem. J. [A] J. allg. Chem.* **8** (1938) 1008–1021 [russ.; zit. nach CZ. **110** (1939) II, 597].

A. Schallamach, X-ray investigation of the structure transition of methane at the  $\lambda$  point. *Proc. Roy. Soc. London [A]* **171** (1939) 569–578, 3 Fig.

R. J. Seeger and E. Teller, Remarks on the dielectric breakdown. *Physic. Rev.* [2] **56** (1939) 352–354.

L. M. Shamovsky, Absorption spectra of heteropolar crystals and the crystalline lattice energy. *Trans. All-Union Sci. Res. Inst. Econ. Min. Fasc.* **130** (1938) 52 pp., 12 figs. [russ.], Gonti, USSR.

G. Shearer, X-rays—their influence in pure and applied science. *Brit. J. Radiology* **12** (1939) 429–431, 16 Fig. — *Überblick.*

W. Shockley, The relationship between surface states and energy bands in crystals. *Physic. Rev.* [2] **56** (1939) 242 (Vortragsreferat).

W. Shockley, On the surface states associated with a periodic potential. *Physic. Rev.* [2] **56** (1939) 317–323, 5 Fig.

□ A. Sommerfeld und L. Waldmann, Die Boltzmannsche Statistik und ihre Modifikation durch die Quantentheorie.

Hd.- u. Jahrb. chem. Physik, Bd. 3, T. 2, Abschn. 3/4, Akad. Verl., Leipzig, 1939, RM. 28.80.

I. N. Stranski, Über die Bestimmung der Reichweite der zwischen den Gitterbausteinen in homöopolaren Kristallen wirksamen Kräfte auf Grund von Kristallwachstumsformen. Annu. Univ. Sofia, Fac. physico-math., Abt. 1, 84 (1938) 285—304 [bulg. mit deutsch. Rés.; zit. nach CZ. 110 (1939) II, 4239].

I. N. Stranski und L. Krastanow, Berichtigung zur Arbeit „Zur Theorie der orientierten Ausscheidung von Ionenkristallen aufeinander“. Sitz. Akad. Wiss. Wien, math.-nat. Kl., II b, 147 (1938) 452.

B. Swirles, The construction of zero order wave functions for complex atoms. Mem. a. Proc. Manchester Literary and Philos. Soc. 82 (1938) 21—28 [zit. nach Zentralbl. Math. 20 (1939) 412].

Y. Takagi and T. Satô, On the thermoelectric properties of the superlattice alloy  $AuCu_3$ . Proc. physico-math. Soc. Japan [3] 21 (1939) 254—258, 5 Fig.

□ P. Terpstra, Kristallografie als hulpwetenschap voor de scheikunde. Groningen: J. B. Wolters. 1939. 24 S. 8°. fl. 0,75.

E. Thilo, Über die Natur der wichtigsten Arten chemischer Bindung. Chem.-Ztg. 63 (1939) 449—453, 11 Fig. — *Überblick*.

E. M. Tsenter, Electron distribution on crystal surfaces. J. exptl. theor. Phys. USSR. 8 (1938) 682—696 [zit. nach CA. 33 (1939) 4863<sup>6</sup>].

R. Tsuchida, Extended co-ordination theory. I. Configuration of simple compounds of typical elements. Bull. chem. Soc. Japan 14 (1939) 101—106.

E. Vogt, Magnetismus und Metallforschung. Z. Elektrochem. 45 (1939) 597 bis 608, 15 Fig.

G. H. Wannier, Melting as an order—disorder transition. J. chem. Physics 7 (1939) 810—817, 6 Fig.

□ A. H. Wilson, Semi-conductors and metals. An introduction to the electron theory of metals. Cambridge Physical

Tracts. 39 figs. Cambridge Univ. Press. 1939. 7 s. 6 d. net.

S. Wronski, Über den Einfluß der Temperatur auf die Intensität der von verschiedenen Ebenen des Zinkkristalls reflektierten Röntgenstrahlen. Acta physica Polonica 7 (1939) 357—366, 3 Fig.

I. I. Zaslavskii, Molecular volumes in crystallo-chemistry. J. Gen. Chem. USSR. 8 (1938) 1008—1021 (in Englisch 1021) [zit. nach CA. 33 (1939) 4844<sup>3</sup>].

V. Zhdanov, Effect of van der Waals interaction upon some properties of solid bodies. J. exptl. theor. Phys. USSR. 8 (1938) 207—212 [zit. nach CA. 33 (1939) 4843<sup>7</sup>].

## 2. Quasikristalline Substanzen.

W. Biltz, Bemerkung zu der Abhandlung von E. Kordes: „Untersuchungen über den Zusammenhang zwischen dem Feinbau und den physikalischen Eigenschaften von Gläsern“. Glastechn. Ber. 17 (1939) 186.

J. Biscoe, C. S. Robinson, and B. E. Warren, X-ray study of boric oxide-silica glass. J. Amer. ceram. Soc. 22 (1939) 180—184, 5 Fig. — *Fourieranalyse; Koordination*.

K. Endell und R. Kley, Über die Abhängigkeit der Temperaturzähigkeitsbeziehungen saurer Hochofenschlacken von der chemischen Zusammensetzung. Stahl Eisen 59 (1939) 677—685, 21 Fig. — *Beziehung zur Struktur der Gläser*

H. Faraggi, Étude de la structure des phases mésomorphes par les rayons X. Rev. sci., Paris 77 (1939) 466—471, 5 Fig. — *Überblick*.

M. Foex, Tempering of boro-soda glasses. X-ray diffraction study and density measurement in tempered, annealed and devitrified states. Bull. Soc. chim. 6 (1939) 1056—1061 [zit. nach CA. 33 (1939) 6544<sup>7</sup>].

A. Ganguli, On hydrous oxide hydro-sols and gels. Acta physicochim. URSS. 9 (1938) 197—201.

F. Hammel, Détermination de la structure des liquides et des gaz par les rayons X. *Rev. sci. Paris* **77** (1939) 377 bis 389, 15 Fig. — *Überblick*.

E. Kordes, Untersuchungen über den Zusammenhang zwischen dem Feinbau und den physikalischen Eigenschaften von Gläsern. *Glastechn. Ber.* **17** (1939) 65–76, 8 Fig.

E. Kordes, Entgegnung auf die vorstehende Bemerkung von W. Biltz zu meiner Abhandlung: „Untersuchungen über den Zusammenhang zwischen dem Feinbau und den physikalischen Eigenschaften von Gläsern“. *Glastechn. Ber.* **17** (1939) 187.

Sir C. V. Raman and V. S. Rajagopalan, The structure and optical characters of iridescent glass. *Proc. Indian Acad. Sci. [A]* **9** (1939) 371–381, 30 Fig.

H. P. Rooksby, Lead arsenate and lead phosphate in opal glasses. *J. Soc. Glas Technol.* **23** (1939) 75T–81T, 2 Fig. — *Pulverdiagramme; Gitterkonstanten von Bleiarsenat*.

E. Seddon, Physical property-temperature relationships; their bearing on the nature and constitution of glass. I. Viscosity. *J. Soc. Glass Technol.* **23** (1939) 6T–72T, 17 Fig.

### 3. Flüssigkeiten.

J. Beck, Konstruktion einer 10-kW-Drehanoden-Röntgenröhre nebst Versuchen über die Struktur von Salzlösungen. *Physik. Z.* **40** (1939) 474–483, 6 Fig.

Sir W. H. Bragg, Liquid films. *Proc. Roy. Inst.* **30** (1939) 12 pp., 5 Fig.

S. Bresler, The molecular-statistic theory of melting. *Acta physicochim. URSS.* **10** (1939) 491–512 [in engl.; zit. nach CA. **33** (1939) 6106<sup>4</sup>].

K. Endell, Über den Flüssigkeitsgrad der Silikatschmelzlösungen. *Angew. Chem.* **52** (1939) 579 (Vortragsreferat).

N. S. Gingrich and C. N. Wall, The structure of liquid potassium. *Physic. Rev. [2]* **56** (1939) 336–339, 1 Fig.

H. Harms, Über zwischenmolekulare Kräfte und Zähigkeit von Flüssigkeiten. *Z. physik. Chem. [B]* **44** (1939) 14–40, 1 Fig.

W. Kast und H. A. Stuart, Die molekulare Struktur der Flüssigkeiten im Modellversuch. *Angew. Chem.* **52** (1939) 513 (Vortragsreferat).

H. Kiessig, W. Philippoff, Röntgenographische und viskosimetrische Untersuchungen über die Wirkung von Zusätzen auf den Aufbau von Natriumoleatlösungen. *Naturw.* **27** (1939) 593–595, 4 Fig.

K. S. Pitzer, Corresponding states for perfect liquids. *J. chem. Physics* **7** (1939) 583–590.

G. H. Wannier, Melting as an order-disorder transition. *J. chem. Physics* **7** (1939) 810–817, 6 Fig.

C. Weygand, Über kristalline Flüssigkeiten. *Angew. Chem.* **52** (1939) 520 (Vortragsreferat).

C. Weygand und R. Gabler, Über die Verzögerung von Umordnungen zwischen gewöhnlichen und kristallinen Flüssigkeiten sowie zwischen deren Typen untereinander. *Z. physik. Chem. [B]* **44** (1939) 69–74, 2 Fig.

### 4. Apparate und Methodik.

M. v. Ardenne, Zur Leistungsfähigkeit des Elektronen-Schattenmikroskopes und über ein Röntgenstrahlen-Schattenmikroskop. *Naturw.* **27** (1939) 485–486, 2 Fig.

J. Beck, Konstruktion einer 10-kW-Drehanoden-Röntgenröhre nebst Versuchen über die Struktur von Salzlösungen. *Physik. Z.* **40** (1939) 474–483, 6 Fig.

C. A. Beevers, A machine for the rapid summation of Fourier series. *Proc. physic. Soc. London* **51** (1939) 660–667, 1 Fig.

H. Berman, A torsion microbalance for the determination of specific gravities of minerals. *Amer. Min.* **24** (1939) 434 bis 440, 3 Fig.

J. C. M. Brentano, J. Honeyburne and J. K. Berry, Measurements of the



intensity-distribution of the white X-ray radiation reflected from a crystal; with a note on the dispersion of the atomic scattering factor of zinc near the *K* absorption edge. *Proc. physic. Soc. London* **51** (1939) 668—682, 5 Fig.

E. E. Charlton, W. F. Westendorp, L. E. Dempster and G. Hotelling, A new millionvolt X-ray outfit. *J. appl. Physics* **10** (1939) 374—385, 15 Fig.

V. Danilov, The focussing of cathode rays in an ionic X-ray tube. *Techn. Physics USSR*. **2** (1935) 444—448, 3 Fig.

P. Debye, Untersuchung einer neuen Vorschlags zur Fourier-Analyse von Elektronenaufnahmen. *Physik. Z.* **40** (1939) 573—577, 1 Fig.

H. Dehio, Gleichmäßiger Kontrast bei der Röntgenentwicklung. *Fortschr. Geb. Röntgenstr.* **58** (1938) 507—520, 5 Fig.

G. B. Geller, Die Theorie der Fokussierung bei der Erzielung von Röntgenaufnahmen an ebenen Gegenständen. *J. techn. Physik* **8** (1938) 1689—1696 [russ.; zit. nach *CZ.* **110** (1939) II, 1001].

R. Hosemann, Eine hochbelastbare Röntgenröhre für weiche Strahlung mit Wackelanode aus Aluminium. *Z. techn. Physik* **20** (1939) 203—205, 2 Fig.

B. Isaev and N. Stupnikow, Investigation of the functioning of a proportional amplifier. *J. exptl. theor. Phys. USSR*. **8** (1938) 492—497 [zit. nach *CA.* **33** (1939) 5287<sup>8</sup>].

I. V. Isaichev, Chamber for obtaining revolving X-ray diffraction patterns at low temperatures. *J. techn. Phys. USSR*. **8** (1938) 1177—1179 [zit. nach *CA.* **33** (1939) 5287<sup>7</sup>]. — Chamber for obtaining revolving X-ray diffraction patterns at high temperatures. *ib.* **8** (1938) 1180—1183.

B. Isaiev, Application of a proportional amplifier to X-ray structure analysis. *C. R. (Doklady) Acad. Sci. URSS. [N. S.]* **23** (1939) 42—44, 2 Fig.

A. Kitaygorodsky, Interference curves on X-ray rotation photographs. *Techn. Physics USSR*. **5** (1938) 383—390, 3 Fig.

R. Leuschke, Gleichstrom-Hochspannungsanlagen für Feinstrukturuntersuchungen mit Röntgenstrahlen. *Siemens-Z.* **19** (1939) H. 4, 4 S., 7 Fig.

G. A. Linstedt, Device for screening off secondary X-rays. *U.S. Pat.* **2**, 157, 491, May 9 (1939).

L. Marton, On the sensitivity of photographic emulsions for electrons between 50 and 100 kev. *Physic. Rev.* [2] **56** (1939) 290, 2 Fig.

K. H. P. Nieukerke, Heat transmission through the anode of an X-ray tube. *Physica* **6** (1939) 721—727, 3 Fig.

J. Reekie, The sensitivity of photographic films to X radiation at very low temperatures. *Proc. physic. Soc. London* **51** (1939) 683—688.

B. Ruhemann, On the influence of cathode design on the current density in a powerfull X-ray generator. *Techn. Physics USSR*. **5** (1938) 206—216, 13 Fig.

D. E. Thomas, Laue patterns by reflected X-rays. *J. sci. Instr.* **16** (1939) 222—228, 8 Fig.

J. G. Trump and R. J. vander Graaff, A compact pressure-insulated electrostatic X-ray generator. *Physic. Rev.* [2] **55** (1939) 1160—1165, 4 Fig.

G. Tunell, The rotation factor for equi-inclination Weissenberg photographs. *Amer. Min.* **24** (1939) 448—451, 2 Fig.

A. R. Ubbelohde, A multiple exposure X-ray spectrometer. *J. sci. Instr.* **16** (1939) 155—161, 3 Fig.

## 5. Beugung von Materiestrahlen.

M. Baccaredda und E. Beati, Elektronenstrahleninterferenzen einiger dreiwertiger Metalle. *Atti X Congr. int. Chim., Roma* **2** (1938) 99—102 [zit. nach *CZ.* **110** (1939) II, 1439].

M. Blackman, On the intensities of electron diffraction rings. *Proc. Roy. Soc. London [A]* **172** (1939) S75.

H. Boosch, Genaue Bestimmung von Gitterkonstanten mittels Elektronenstrahlen bei verschiedenen Kristallitgrößen.



Ann. Physik [5] **35** (1939) 333–349, 15 Fig.

B. v. Borries und E. Ruska, Ein Übermikroskop für Forschungsinstitute. Naturw. **27** (1939) 577–582, 8 Fig.

H. Cramer, Über die Diffusion durch polierte und geätzte Kupferoberflächen. Ann. Physik [5] **34** (1939) 237–249, 5 Fig. — *Elektronenbeugungsaufnahmen*.

P. Debye, Das Sektorverfahren bei der Aufnahme von Elektroneninterferenzen. Physik. Z. **40** (1939) 507–508.

S. Dobinski, Electron diffraction investigations on the structure of metallic surfaces. Towarz. Nauk. Warszawskie, Prace matem.-fizyczne **46** (1939) 109 bis 148 (in Engl. 145–146), 11 Fig., 7 Taf.

H. Dunholter and H. Kersten, Electron diffraction study of copper oxides. J. appl. Physics **10** (1939) 523 bis 524, 2 Fig.

W. Eitel, H. O. Müller und O. E. Radezewski, Übermikroskopische Untersuchungen an Tonmineralien. Ber. Dtsch. keram. Ges. **20** (1939) 165–180, 14 Fig.

M. L. Fuller, Electron-diffraction effects from polished zinc surfaces. Amer. Inst. Min. Met. Eng., Techn. Publ. 965, 1938, 11 pp.; Met. Techn. **5** (1938) No. 6 [zit. nach BCA. 1939, A I, 13].

L. H. Germer, Electron diffraction studies of thin films. I. Structure of very thin films. Physic. Rev. [2] **56** (1939) 58–71, 20 Fig.

O. Goche and H. Wilman, The structure of silver films. Proc. physic. Soc. London **51** (1939) 625–651, 16 Fig.

R. Haul und Th. Schoon, Ein experimenteller Beitrag zur Frage der Elementarbereiche des Ferromagnetismus. Z. Elektrochem. **45** (1939) 663–671, 8 Fig.

R. Herzog, Über die Ausbreitung von aliphatischen Kohlenwasserstoffen auf festen Oberflächen. Sitz. Akad. Wiss. Wien, math.-nat. Kl., II b, **147** (1938) 118–127, 3 Fig.

J. Krautkrämer, Über optische Kon-

stanten, elektrischer Widerstand und Struktur dünner Metallschichten. Ann. Physik [5] **32** (1938) 537–576, 19 Fig. — *Elektronenbeugungsaufnahmen*.

□ L. M. Myers, Electron optics, theoretical and practical. 618 pp., 379 figs., Chapman & Hall Ltd., London, 1939, SFr. 48.75.

N. N., Elektronenbeugung und Struktur der Oberflächen. Metal Treatment **4** (1938) 108–109 [zit. nach CZ. **110** (1939) II, 4000].

P. Pinnow, Über die Struktur einiger anorganischer Fluorverbindungen, sowie von Osmiumtetroxyd nach Elektronenbeugungsversuchen. Diss. T. H. Hannover 1936; Charlottenburg 1938, 47 S., 21 Fig.

E. Plessing, Untersuchung bearbeiteter Metalloberflächen mittels Elektroneninterferenzen. Z. Physik **113** (1939) 36 bis 55, 4 Fig.

A. G. Quarrell, Application of electron diffraction to metallurgical problems. Metallurgist **1939**, 24–27, 4 Fig. — *Überblick*.

V. Schomaker and L. Pauling, The electron diffraction investigation of the structure of benzene, pyridine, pyrazine, butadien-1,3, cyclopentadiene, furan, pyrrole, and thiophene. J. Amer. chem. Soc. **61** (1939) 1769–1780, 5 Fig.

Th. Schoon und K. Haul, Bestimmung von Kristallitgrößen aus der Verbreiterung der Elektroneninterferenzen. Angew. Chem. **52** (1939) 513 (Vortragsreferat).

J.-J. Trillat, Diffraction électronique sous de faibles voltages. C. R. Acad. Sci. Paris **209** (1939) 201–203, 1 Fig.

Addendum à l'article de J. J. Trillat et R. Méricoux: »Sur les effets produits par le bombardement d'une surface métallique par des électrons rapides.« J. Physique Radium [7] **10** (1939) 326.

W. H. J. Vernon, E. I. Akeroyd and E. G. Stroud, The direct oxidation of zinc. J. Inst. Metals **65** (1939) Adv. copy,

253–284, 16 Fig. — *Elektronenbeugungsversuche*.

T. Yamaguti, On the determination

of the inner potential by electron reflection method. Proc. physico-math. Soc. Japan [3] 21 (1939) 375–380, 3 Fig.

## II. Spezieller Teil.

### 1. Elemente. Legierungen.

M. Babich, E. Kisljakova and J. Umanski, The intermetallic compound of the system *Mo-Co*. Techn. Physics USSR. 5 (1938) 493–494, 1 Fig. — *Mit  $WCo_3$  identisch*.

M. M. Babitsch, Je. N. Kissljakowa und Ja. S. Umanski, Strukturuntersuchung der intermetallischen Phasen in den Systemen *W-Co* und *Mo-Co*. III. J. techn. Physik 9 (1939) 533–536 [russ.; zit. nach CZ. 110 (1939) II, 4003]. — *Gitterkonstanten und Raumgruppe von  $WCo_3$  und  $Mo_3Co_6$* .

Ch. S. Barrett and L. H. Levenson, Structure of iron after drawing, swaging and elongating in tension. Metals Techn. 6 (1939) T. P. 1038, 17 pp. [zit. nach MA. 10 (1939) MA 364].

H. Baur, Magnesium-Dreistoffsysteme. Metallwirtsch. 18 (1939) 145–149, 164 bis 166, 17 Fig. — *Überblick*.

H. A. Bethe and J. G. Kirkwood, Critical behavior of solid solutions in the order-disorder transformation. J. chem. Physics 7 (1939) 578–582.

H. Booche, Genaue Bestimmung von Gitterkonstanten mittels Elektronenstrahlen bei verschiedenen Kristallitgrößen. Ann. Physik [5] 35 (1939) 333 bis 349, 15 Fig.

A. J. Bradley and H. J. Goldschmidt, An X-ray study of slowly cooled iron-copper-aluminium alloys. Part I. — Alloys rich in iron and copper. J. Inst. Metals 65 (1939) Adv. copy, 157 bis 169, 5 Fig. — *Gitterkonstanten; Systemsuntersuchung*.

A. J. Bradley and H. J. Goldschmidt, An X-ray study of slowly cooled iron-copper-aluminium alloys.

Part II. — Alloys rich in aluminium. J. Inst. Metals 65 (1939) Adv. copy, 195 bis 210, 3 Fig. — *Systemsuntersuchung*.

A. J. Bradley and H. J. Goldschmidt, An X-ray investigation of the iron-rich nickel-iron alloys. Iron Steel Inst., Adv. copy, sept. 1939, 17 pp., 1 Fig.

A. J. Bradley and G. C. Seager, Eine röntgenographische Untersuchung der Kobalt-Aluminiumlegierungen. Angew. Chem. 51 (1939) 478 (Vortragsreferat).

E. Brandenberger, Die Kristallstruktur des Awarut. Schweiz. Min. Petr. Mitt. 19 (1939) 285–286. — *Cu-Typ des  $FeNi_2$* .

G. Brauer, Über die Kristallstruktur von  $TiAl_3$ ,  $NbAl_3$ ,  $TaAl_3$  und  $ZrAl_3$ . Z. anorg. allg. Chem. 242 (1939) 1–22, 1 Fig. — *Vollständige Bestimmung*.

A. Brjukhanov, The laws of the development of the texture of copper during plastic deformation by rolling. Techn. Physics USSR. 4 (1937) 1027 bis 1044, 10 Fig.

P. A. Bryantsev, Planes of destructions in iron crystals. Vestnik Metallo-prom. 18 (1938) 40–43 [zit. nach CA. 33 (1939) 6408<sup>3</sup>].

H. Bumm, Die Ausbildung binärer Überstrukturphasen unter dem Einfluß beschränkt löslicher Zusätze. Angew. Chem. 52 (1939) 594–595 (Vortragsreferat).

H. Bumm, Magnetisch anormale Eigenschaften bei aushärtbaren Legierungen. Z. Elektrochem. 45 (1939) 671–674, 4 Fig.

H. Bumm und H. G. Müller, Über den Zusammenhang der Ausscheidungsvorgänge mit der magnetischen Härte bei Dauermagnetlegierungen der Systeme Eisen–Nickel–Aluminium und Eisen–

Nickel-Kupfer. Wiss. Veröffentl. Siemens-Werken 17 (1938) 425–435, 16 Fig.

J. T. Burwell and J. Wulff, Surface allotropic transformation in stainless steel induced by polishing. Metals Techn. 6 (1939) T. P. 1032, 6 pp. [zit. nach MA. 10 (1939) MA 364].

J. Calvet, P. Jacquet and A. Guinier, The age-hardening of a copper-aluminium alloy of very high purity. J. Inst. Metals 65 (1939) Adv. copy, 177 bis 193, 35 Fig.

H. Cramer, Über die Diffusion durch polierte und geätzte Kupferoberflächen. Ann. Physik [5] 34 (1939) 237–249, 5 Fig. — Elektronenbeugungsaufnahmen.

O. Dahl, Überlagerung von Kaltverfestigung und Ausscheidungshärtung bei Eisen-Nickel-Kupfer-Dauermagnetlegierungen. Z. Metallkd. 31 (1939) 192 bis 203, 9 Fig.

P. D. Dankov, Regularities of formation and structure of protective films on metals. C. R. (Doklady) Acad. Sci. URSS. [N. S.] 23 (1939) 548–552, 1 Fig.

P. D. Dankov, Theory of passivity and the corrosion of metals. Bull. Acad. Sci. URSS., Cl. sci. math. nat., sér. chim. 1938, 1249–1254 [zit. nach CA. 33 (1939) 6214<sup>7</sup>].

P. D. Dankov and N. A. Shishakov, Oxide films on metals. Bull. Acad. Sci. URSS., Cl. sci. math. nat., sér. chim. 1938, 1225–1248 (in engl. 1248) [zit. nach CA. 33 (1939) 6214<sup>5</sup>].

S. R. Das and K. Ghosh, A study of sulphur allotropes by the X-ray diffraction method (Part II). White sulphur, black sulphur and colloidal sulphur suspensions in water. Indian J. Physics 13 (1939) 91–105, 8 Fig.

S. Dobinski, Electron diffraction investigations on the structure of metallic surfaces. Towarz. Nauk. Warszawskie, Prace matem.-fizyczne 46 (1939) 109 bis 148 (in Engl. 145–146), 11 Fig., 7 Taf.

G. Duyckaerts, Chaleurs spécifiques

du cobalt de 2° à 18° K. Physica 6 (1939) 817–822.

M. Elander, G. Hägg and A. Westgren, The crystal structure of  $Cu_2Sb$  and  $Fe_2As$ . Ark. Kemi, Min. och Geol. 12 B (1936) No. 1, 1–6, 1 Fig. — Vollständige Bestimmung.

A. I. El'nikov, Mechanism of plastic deformation of siliceous and meteoric iron according to the data of X-ray analysis. J. exptl. theor. Phys. USSR. 8 (1938) 599–603 [zit. nach CA. 33 (1939) 4844<sup>1</sup>].

A. I. El'nikov, Structure of aluminium crystals plastically deformed at various temperatures. J. exptl. theor. Phys. USSR. 8 (1938) 604–613 [zit. nach CA. 33 (1939) 4843<sup>2</sup>].

□ U. R. Evans, Korrosion, Passivität und Oberflächenschutz von Metallen (Übers. von E. Pietsch). 742 S., 94 Abb., Berlin, J. Springer, 1939. RM. 56.70.

J. Farineau, Spectres d'émission X et structure électronique des alliages  $Al-Cu$  et  $Al-Ni$ . J. Physique Radium [7] 10 (1939) 327–332, 5 Fig.

P. Ch. Fine, The normal modes of vibration of a body-centered cubic lattice. Physic. Rev. [2] 56 (1939) 355–359.

H. H. Franck and V. Louis, Calciumsilicide und Stickstoff. Z. anorg. allg. Chem. 242 (1939) 128–137, 2 Fig. — Pulverdiagramme.

V. A. Frank-Kameneckij, The course of orientated displacement of magnetite by iron. C. R. (Doklady) Acad. Sci. URSS. [N. S.] 23 (1939) 561–564, 5 Fig.

M. L. Fuller, Electron-diffraction effects from polished zinc surfaces. Amer. Inst. Min. Met. Eng., Techn. Publ. 965, 1938, 11 pp.; Met. Techn. 5 (1938) No. 6 [zit. nach BCA. 1939, A I, 13].

F. K. Gar'yanov and V. I. Tret'yakov, Diagram of state of the system tungsten-nickel. J. techn. Phys. USSR. 8 (1938) 1326–1332 [zit. nach CA. 33 (1939) 5345<sup>3</sup>].



E. Gebhardt, Das System Platin-Kobalt nebst eingehender Untersuchung der Phase  $PtCo$ . *Angew. Chem.* **52** (1939) 587 (Vortragsreferat).

L. H. Germer, Electron diffraction studies of thin films. I. Structure of very thin films. *Physic. Rev.* [2] **56** (1939) 58–71, 20 Fig.

L. H. Germer and F. E. Haworth, Order in the copper–gold alloy system. *Physic. Rev.* [2] **56** (1939) 212 (Vortragsreferat).

N. S. Gingrich and C. N. Wall, The structure of liquid potassium. *Physic. Rev.* [2] **56** (1939) 336–339, 1 F.g.

O. Goche and H. Wilman, The structure of silver films. *Proc. physic. Soc. London* **51** (1939) 625–651, 16 Fig.

P. Gombás, Bestimmung der Lage und Breite des Energiebandes der Valenzelektronen der Metalle  $Na$ ,  $K$ ,  $Rb$  und  $Cs$ . *Z. Physik* **113** (1939) 150–160, 1 Fig.

C. Gorla, Über die Faserstruktur der Alkalimetalle. *Atti X Congr. int. Chim. Roma* **2** (1938) 644–656 [zit. nach *CZ.* **110** (1939) II, 1441].

H. J. Gough and W. A. Wood, Deformation and fracture of mild steel under cyclic stresses in relation to crystalline structure. *Inst. Mechn. Engrs. (London) J. and Proc.* **141** (1939) 175–185 [zit. nach *CA.* **33** (1939) 5340<sup>2</sup>].

H. J. Gough and W. A. Wood, X-ray methods in the investigation of the failure of metals. *Brit. J. Radiology* **11** (1938) 479–488, 4 Fig.

A. B. Greninger, The martensite transformation in beta copper–aluminium alloys. *Metals Tech.* **6** (1939) T. P. 1039, 18 pp. [zit. nach *MA.* **10** (1939) MA 367].

V. Gridnew und G. Kurdjumow, Umwandlungen in  $Cu$ – $Al$  Eutektoidlegierungen. II. Dilatometrische Untersuchung der Umwandlungen der 3 festen Lösung im metastabilen Zustande. *Techn. Physics USSR.* **3** (1936) 135–141, 6 Fig.

L. Guillet et L. Guillet fils, Sur le durcissement structural des alliages aluminium–argent riches en aluminium. *C. R. Acad. Sci. Paris* **209** (1939) 79–81, 1 Fig. — *Pulveraufnahmen.*

C. Haase und F. Pawlek, Die  $\alpha$ -Mischkristallgrenze in Kupfer-, Zink- und Silber–Zinklegierungen. *Votr. Hauptvers. dtsh. Ges. Metallkd.* **1938**, 57–60 [zit. nach *MA.* **10** (1939) MA 299].

□ M. Haissinsky, Le polonium. *Act. sci. et ind.*, No. 517, Paris, Hermann, 1937.

F. Halla und R. Weil, Röntgenographische Untersuchung von »kristallisiertem Bór«. *Z. Kristallogr.* [A] **101** (1939) 435–450, 8 Fig. — *Gitterkonstanten, Raumgruppe der mkl. und tetr. Modifikation.*

H. Haraldsen und E. Nygaard, Magnetische Untersuchungen am System Chrom–Arsen. *Z. Elektrochem.* **45** (1939) 686–688, 3 Fig.

D. R. Hartree, W. Hartree and B. Swirles, Self-consistent field, including exchange and superposition of configurations, with some results for oxygen. *Philos. Trans. Roy. Soc. London* [A] **233** (1939) 229–247.

R. Haul und Th. Schoon, Ein experimenteller Beitrag zur Frage der Elementarbereiche des Ferromagnetismus. *Z. Elektrochem.* **45** (1939) 663–671, 8 Fig.

F. E. Haworth, Super-structure in  $FeNi_3$ . *Physic. Rev.* [2] **56** (1939) 289.

M. Hayasi, An X-ray determination of the solid solubility of bismuth in lead. *Nippon Kinzoku Gakkai-Si* **3** (1939) 123 bis 125 [zit. nach *CA.* **33** (1939) 4844<sup>7</sup>].

R. Hocart et Ch. Guillaud, Sur l'alliage  $MnBi$ . *C. R. Acad. Sci. Paris* **209** (1939) 443. — *Vollst. Bestimmung.*

E. Hoschek und W. Klemm, Vana-dinselenide. *Z. anorg. allg. Chem.* **242** (1939) 49–62, 8 Fig. — *NiAs-Typ der  $\alpha$ -, CdJ<sub>2</sub>-Typ der  $\gamma$ -Phase.*

R. Hultgren und L. Tarnopol, Effect of silver on the gold–copper super-



lattice, *AuCu*. *Metals Tech.* **6** (1939) T. P. 4040, 10 pp. [zit. nach MA. **10** (1939) MA 367].

A. Iandelli, Über die Kristallstruktur einiger intermetallischer Verbindungen der seltenen Erden. *Atti X Congr. int. Chim.*, Roma **2** (1938) 688—694 [zit. nach CZ. **110** (1939) II, 1441]. — *LaAg*, *CeAg*, *PrAg*, *LaTl*, *CeTl*, *PrTl* — *iz. kubisch*; *Gitterkonstanten*.

P.-A. Jacquet, Die Struktur polierter Metallflächen. *Technique mod.* **31** (1939) 427—432 [zit. nach CZ. **110** (1939) II, 1639].

F. W. Jones and C. Sykes, The transformations in the copper—palladium alloys. *J. Inst. Metals* **65** (1939) Adv. copy, 349—363, 7 Fig. — *Transformation in der Legierung Cu<sub>3</sub>Pd*.

E. Kaminskij, Transformations of the metastable  $\beta$ -phase in copper—zinc alloys. *Techn. Physics USSR.* **5** (1938) 953—967, 10 Fig. — *Debyeogramme*.

B. G. Kane, The equation of state of frozen neon, argon, krypton, and xenon. *J. chem. Physics* **7** (1939) 603—613, 4 Fig.

S. Kaya, Die Überstrukturbildung in den Nickel—Eisen—Legierungen und das Permalloyproblem. *J. Fac. Sci. Hokkaido Imp. Univ.* [2] **2** (1938) 29—53, 7 Fig.

W. H. Keesom and B. Kurrelmeyer, The atomic heat of iron from 1,1 to 20,4° K. *Physica* **6** (1939) 633—647, 3 Fig.

W. Köster, Ergebnisse der Messung des Elastizitätsmoduls in den Systemen *Au—Cu*, *Pd—Cu*, *Pt—Cu*, *Cu—Zn*, *Ag—Zn*, *Au—Zn*, *Ag—Cd*, *Au—Cd*. *Angew. Chem.* **52** (1939) 587 (Vortragsreferat).

A. Komar and S. Siderov, Hall-effect in an *AuCu<sub>2</sub>* alloy in and out of the orderly condition. *C. R. (Doklady) Acad. Sci. URSS. [N. S.]* **23** (1939) 143—144.

F. Körber, Das Verhalten metallischer Werkstoffe im Bereich kleiner Verformungen. *Stahl Eisen* **59** (1939) 618—626, 7 Fig.

V. Kohlschütter† und E. Stocker, Kathodische Metallabscheidung in festen Elektrolyten. *Helv. chim. Acta* **22** (1939)

869—894, 18 Fig. — *Beziehung zur Struktur*.

J. Krautkrämer, Über optische Konstanten, elektrischer Widerstand und Struktur dünner Metallschichten. *Ann. Physik* [5] **32** (1938) 537—576, 19 Fig. — *Elektronenbeugungsaufnahmen*.

G. Kurdjumow und T. Stelletzky, Umwandlungen in den *Cu—Al*-Eutektoidlegierungen. I. Die Zwischenzustände in den übereutektoidischen Legierungen. *Techn. Physics USSR.* **2** (1935) 3—16, 8 Fig. — *Debyeogramme*.

N. S. Kurnakow und W. A. Agejewa, Physikalisch-chemische Untersuchungen von Blei—Wismutlegierungen. *Bull. Acad. Sci. URSS. Sérchim.* **1937**, 735—741 [zit. nach CZ. **110** (1939) I, 4855].

A. Kussmann, Zum Nachweis von Überstrukturphasen im System Nickel—Eisen. *Z. Metallkd.* **31** (1939) 212—214, 4 Fig.

K. Kusumoto, The  $\beta_1$  phase of the *Ni—Si* system. *Nippon Kinzoku Gakkai-Si* **2** (1938) 617—619 [jap.; zit. nach MA. **10** (1939) MA 438].

V. G. Kuznetzov and E. S. Makarov, An X-ray study of the structure of ternary solid solutions of aluminium with magnesium and silicon and their ageing. *C. R. (Doklady) Acad. Sci. URSS. [N. S.]* **23** (1939) 245—249, 3 Fig.

P. Lacombe et G. Chaudron, Au sujet du revenu de la solution solide, aluminium—magnésium. *C. R. Acad. Sci. Paris* **209** (1939) 306—308, 1 Fig.

J. A. Lau, Röntgenographische Untersuchungen über die Feinstruktur von Graphit aus Grauguß und von Temperkohle. *Forschungsarb. Metallkd. Röntgenmetall.* **22** (1937) 26 pp. [zit. nach MA. **10** (1939) MA 296].

F. Laves, Zur Konstitution der Magnesium—Zinklegierungen. *Naturw.* **27** (1939) 454—455, 2 Fig. — *Vorschlag für Zustandsdiagramm*.

H. Lipson and A. Taylor, Defect lat-

tice in some ternary alloys. Proc. Roy. Soc. London [A] 172 (1939) S73.

C. W. Mason and G. E. Pellissier, The supposed high-temperature polymorphism of tin. Metals Techn. 6 (1939) 12 pp. [zit. nach MA. 10 (1939) MA 439].

G. C. McCormick, Some pros and cons of radiography. Bull. Am. Soc. Testing Materials 1938, 25–28 [zit. nach MA. 10 (1939) MA 433].

G. Müller, Rekristallisationstexturen der flächenzentrierten Eisen–Nickel–Kupferlegierungen. Angew. Chem. 52 (1939) 595 (Vortragsreferat).

H. G. Müller, Über die Erholung und Rekristallisation von kaltbearbeitetem Nickel. Z. Metallkd. 31 (1939) 161–167, 14 Fig.

H. G. Müller, Eine Dauermagnetlegierung mit anisotropen magnetischen Eigenschaften. Z. Elektrochem. 45 (1939) 674–678, 6 Fig.

T. Murakami and N. Shibata, The equilibrium diagram of the copper–antimony system. Third report: The transformations in the solid state. Sci. Rep. Tôhoku Imp. Univ. [1. s.] 27 (1939) 459 bis 484, 30 Fig.

E. A. Owen, J. Rogers and J. C. Guthrie, An X-ray study of silver–cadmium alloys. J. Inst. Metals 65 (1939) Adv. Copy, 231–246, 2 Fig. — *Gitterkonstanten; Systemsuntersuchung.*

L. Palatnik, A study of the system  $N + \text{steel}$ . Techn. Physics USSR. 2 (1935) 598–616, 23 Fig.

F. Plankel, Untersuchungen über die aktive Oberfläche von Kohlenstoffkristallen. Diss. T. H. Berlin 1937; Charlottenburg 1938, 31 S., 13 Fig.

E. Plessing, Untersuchung bearbeiteter Metalloberflächen mittels Elektroneninterferenzen. Z. Physik 113 (1939) 36 bis 55, 4 Fig.

G. D. Preston, Diffraction of X-rays by crystals at elevated temperatures. Proc. Roy. Soc. London [A] 172 (1939) 116–126, 11 Fig.

A. G. Quarrell, Application of electron diffraction to metallurgical problems. Metallurgist 1939, 24–27, 4 Fig. — *Überblick.*

G. Rienäcker, Untersuchungen der Katalyse an metallischen Modellkatalysatoren und -mischkatalysatoren. Angew. Chem. 52 (1939) 574 (Vortragsreferat). — *Beziehung zur Struktur.*

M. A. Rollier, Die wahrscheinliche Struktur des Poloniumoxyds in Beziehung zu der des metallischen Poloniums. Atti X Congr. int. Chim., Roma 2 (1938) 770–774 [zit. nach CZ. 110 (1939) II, 1440].

M. A. Rollier e E. Arregghini, La fase gamma della lega litio-piombo,  $Li_{10}Pb_3$ . Stechiometria e struttura. Z. Kristallogr. [A] 101 (1939) 470–481, 2 Fig. — *Vollständige Bestimmung.*

B. M. Rovinskii, Investigation of the dispersion of X-rays by copper alloyed with aluminium. J. exptl. theor. Phys. USSR. 8 (1938) 84–88 [zit. nach CA. 33 (1939) 4942<sup>9</sup>].

W. Rüdorff und H. Schulz, Über die Einlagerung von Ferriehlorid in das Gitter von Graphit. Angew. Chem. 52 (1939) 575 (Vortragsreferat).

M. Schlötter, Strukturaufbau und Korrosionsfestigkeit der Metalle. Schweizer Archiv 5 (1939) 187–194, 21 Fig.

E. Schmid, Über knetbare Zinklegierungen. Z. Metallkd. 31 (1939) 125 bis 130, 9 Fig.

E. Schmid, Zur Kristallographie der Zinklegierungen. Metallwirtsch. 13 (1939) 524–530, 15 Fig.

A. Schneider, Die Änderung der Aktivierungswärme der Mischpause  $AuCu$  beim Übergang Ordnung  $\rightarrow$  Unordnung. Z. Elektrochem. 45 (1939) 727–731, 5 Fig. — *Pulverdiagramme.*

A. Schulze, Neuere Untersuchungen über Chrom und Mangan. Metallwirtsch. 18 (1939) 35–41, 12 Fig. — *Überblick.*

G. E. R. Schulze, Zur Kristallchemie

der  $AB_2$ -Verbindungen. Angew. Chem. **52** (1939) 588–589 (Vortragsreferat).

P. N. Shablykin, The crystallization of sulfur in a field of ultrasound waves. Mineral Syr'e **1937**, No. 12, 28–40 [zit. nach CA. **33** (1939) 64067].

J. W. Shih, Tsu-Yen Chai, Powder patterns on permalloy crystals. Physic. Rev. [2] **55** (1939) 1265, 4 Fig.

W. Shockley, The nature of the metallic state. J. appl. Physics **10** (1939) 543–555, 10 Fig.

F. W. Spiers, Röntgenstrahlen und die innere Struktur von Metallen. Machinery, London **54** (1939) 44–44 [zit. nach CZ. **110** (1939) II, 798].

F. Stäblein und H. Schlechtweg, Determination of crystallographic orientation of cubic single crystals. Techn. Mitt. Krupp, Forschungsber. **1938**, No. 9, 157–160 [zit. nach BCA. **1939**, A I, 184].

H. Stöhr, Beiträge zur Kenntnis der Allotropie des Arsens. Z. anorg. allg. Chem. **242** (1939) 138–144, 1 Fig.

W. Suckshmith, A magnetic study of the iron-nickel-aluminium system. Proc. Roy. Soc. London [A] **171** (1939) 525 bis 540, 8 Fig.

Y. Takagi and T. Satô, On the thermoelectric properties of the superlattice alloy  $AuCu_3$ . Proc. physico-math. Soc. Japan [3] **21** (1939) 251–258, 5 Fig.

W. A. Thatcher, Calculated wave functions and energy values for X-ray terms of potassium. Proc. Roy. Soc. London [A] **172** (1939) 242–263.

P. L. Thorpe, Behaviour of the crystalline structure of brass under slow and rapid cyclic stresses. Proc. Roy. Soc. London [A] **172** (1939) 78–89.

M. M. Umanski, Röntgenstrahlenanalyse von azotiertem Stahl. J. techn. Physik **9** (1939) 528–532 [russ.; zit. nach CZ. **110** (1939) II, 1003].

H. C. Vacher, Development of a fibrous texture in cold-worked rods of copper. J. Res. Nat. Bureau Standards **22** (1939) 651–668, 8 Fig.

W. H. J. Vernon, E. I. Akeroyd and E. G. Stroud, The direct oxidation of zinc. J. Inst. Metals **65** (1939) Adv. copy, 253–281, 15 Fig. — *Elektronenbeugungsversuche*.

E. Vogt, Magnetismus und Metallforschung. Z. Elektrochem. **45** (1939) 597 bis 608, 15 Fig.

H. J. Wallbaum und H. Witte, Die Kristallstruktur des  $TiCo_2$ . Z. Metallkd. **31** (1939) 185–187. — *Dimorphie ( $MgNi_2$ - und  $MgCu_2$ -Typ)*.

F. Weibke, Über die Legierungen des Galliums und Indiums. Z. Metallkd. **31** (1939) 228–230, 8 Fig. — *Pulverdiagr.*

F. Weibke und U. F. Quadt, Bildungswärmen und Ordnungszustände im System Gold–Kupfer. Z. Elektrochem. **45** (1939) 715–727, 11 Fig.

□ A. H. Wilson, Semi-conductors and metals. An introduction to the electron theory of metals. Cambridge Physical Tracts. 39 figs. Cambridge Univ. Press. **1939**. 7 s. 6 d. net.

H. Witte, Zur Kenntnis der Kristallchemie von Legierungen: Untersuchungen im System Magnesium–Kupfer–Silizium mit besonderer Berücksichtigung des Schnittes  $MgCu_3$ – $MgSi_2$ . Metallwirtsch. **18** (1939) 459–463, 4 Fg. — *Gitterkonst. d.  $MgCu_3$ – $MgSi_2$ -Verbindungen;  $Mg_2Cu_3Si$ -Typ; Translationsgruppe v.  $Mg_6Si_7Cu_{16}$* .

F. Wolbank, Verformungstexturen von Zinklegierungen und ihr Einfluß auf die Eigenschaften von Werkstücken. Z. Metallkd. **31** (1939) 249–257, 11 Fg. — *Texturdiagramme*.

W. A. Woods, The lower limiting crystallite size and internal strains in some cold-worked metals. Proc. Roy. Soc. London [A] **172** (1939) 231–244, 10 Fig.

**2. Hydride. Boride. Karbide. Silizide. Nitride. Arsenide. Antimonide. Wismutide.**

L. E. Agronomov, Structure of boron hydrides. J. Gen. Chem. Russ. **9** (1939) 73–82 [zit. nach BCA. **1939**, A I, 358].



H. H. Franck and V. Louis, Calcium silicides and their nitrogen derivatives. Congr. chim. ind., C. R. 18me congr., Nancy Sept.—Oct., 1938, 852–858 [zit. nach CA. **33** (1939) 6189<sup>1</sup>].

H. H. Franck and V. Louis, Calciumsilicide und Stickstoff. Z. anorg. allg. Chem. **242** (1939) 128–137, 2 Fig. — *Pulverdiagramme*.

V. Louis and H. H. Franck, Die Silicide des Calciums. Z. anorg. allg. Chem. **242** (1939) 117–127, 3 Fig. — *Pulveraufnahmen*.

N. F. Mott, On the decomposition of metallic azides. Proc. Roy. Soc. London [A] **172** (1939) 325–335, 3 Fig.

A. Wischin, The thermal decomposition of crystals of barium azide. Proc. Roy. Soc. London [A] **172** (1939) 314 bis 325, 5 Fig.

### 3. Oxyde. Hydroxyde.

W. I. Archarow and W. S. Awerkijew, Methodik der röntgenographischen Ermittlung der elektrischen Achsen auf der Oberfläche von Quarzplatten. Opt.-mechan. Ind. **8** (1938) 31–32 [russ.; zit. nach CZ. **110** (1939) II, 1239].

M. Baccaredda und E. Beati, Elektronenstrahleninterferenzen einiger dreiwertiger Metalle. Atti X Congr. int. Chim., Roma **2** (1938) 99–102 [zit. nach CZ. **110** (1939) II, 1439].

A. Bauer, Untersuchungen zur Kenntnis der spezifisch leichten Zirkone. N. J. Min. usw. [A] BBd. **75** (1939) 159–204, 25 Fig. — *Pulverdiagramme*.

J. Bénard, Étude de la décomposition du protoxyde de fer et de ses solutions solides. Ann. Chimie **12** (1939) 5–92, 24 Fig.

J. Biscoe, C. S. Robinson, and B. E. Warren, X-ray study of boric oxide-silica glass. J. Amer. ceram. Soc. **22** (1939) 180–184, 5 Fig. — *Fourieranalyse; Koordination*.

N. Buinov, M. Zhuravleva, A. Komar and G. Chufarov, Iron crystal

orientation on magnetite reduced by hydrogen. C. R. Acad. Sci. URSS. **22** (1939) 27–28 (in English) [zit. nach CA. **33** (1939) 5255<sup>2</sup>].

P. D. Dankov, Regularities of formation and structure of protective films on metals. C. R. (Doklady) Acad. Sci. URSS. [N. S.] **23** (1939) 548–552, 1 Fig.

P. D. Dankov and N. A. Shishakov, Oxide films on metals. Bull. Acad. Sci. URSS., Cl. sci. math. nat., sér. chim. **1938**, 1225–1248 (in engl. 1248) [zit. nach CA. **33** (1939) 6214<sup>5</sup>].

A. Delyannis und K. Alexopoulos, Kristalline Struktur und Aufschließbarkeit des griechischen Bauxits. Metall Erz **34** (1937) 476–477.

S. K. Dubrovo, Roentgenographic investigation of silicic acid gels. C. R. (Doklady) Acad. Sci. URSS. (N. S.) **23** (1939) 50–53.

H. Dunholter and H. Kersten, Electron diffraction study of copper oxides. J. appl. Physics **10** (1939) 523–524, 2 Fig.

G. Fischer, Über basische Salze des Kobalts. Diss. T. H. Stuttgart 1934; Würzburg 1937, 69 S., 17 Fig. — *Pulverdiagramme*.

H. Forestier et M. Vetter, Étude des systèmes  $Fe_2O_3 \cdot NiO - Fe_2O_3 \cdot MgO$ ;  $Fe_2O_3 \cdot NiO - Fe_2O_3 \cdot CuO$ ;  $Fe_2O_3 \cdot NiO - Fe_2O_3 \cdot ZnO$ . C. R. Acad. Sci. Paris **209** (1939) 164–167, 1 Fig.

V. A. Frank-Kameneckij, The course of orientated displacement of magnetite by iron. C. R. (Doklady) Acad. Sci. URSS. [N. S.] **23** (1939) 561–564, 5 Fig.

I. N. Frantsevich, N. F. Lashko, M. S. Borushko and K. I. Smyslov, Crushing strength and surface corrosion in relation to the crushing of rail steel. J. techn. Phys. USSR. **8** (1938) 1101 bis 1113 [zit. nach CA. **33** (1939) 5341<sup>2</sup>].

R. Fricke und H. Keefer, Über die chemische Spezifität verschieden energiereicher Formen ein und derselben Kristallart. III. Mitteilung:  $ZnO$  und  $\alpha-Fe_2O_3$ .



Ber. Dtsch. chem. Ges. **72** (1939) 1573 bis 1576.

L. H. Germer, Electron diffraction studies of thin films. I. Structure of very thin films. *Physic. Rev.* [2] **56** (1939) 58–74, 20 Fig.

A. Helms und W. Klemm, Die Kristallstrukturen von Rubidium- und Cäsiumoxyd. *Z. anorg. allg. Chem.* **242** (1939) 33–40, 2 Fig. — *Anti-CaF<sub>2</sub>-Typ des Rb<sub>2</sub>O*; *Anti-CdCl<sub>2</sub>-Typ des Cs<sub>2</sub>O*.

A. Helms und W. Klemm, Über die Kristallstrukturen der Rubidium- und Cäsiumsesquioxyde. *Z. anorg. allg. Chem.* **242** (1939) 201–214. — *Anti-Th<sub>3</sub>P<sub>4</sub>-Typ von Rb<sub>4</sub>(O<sub>3</sub>)<sub>3</sub> und Cs<sub>4</sub>(O<sub>2</sub>)<sub>3</sub>*.

E. Hoschek und W. Klemm, Weitere Beiträge zur Kenntnis der Vanadinoxyde. *Z. anorg. allg. Chem.* **242** (1939) 63–69, 6 Fig. — *Pulverdiagramme*.

H. M. James, V. A. Johnson, Electron distribution in ZnO crystals. *Physic. Rev.* [2] **56** (1939) 419.

E. Kostyleva, On the problem of the chemical composition of zircons. *C. R. (Doklady) Acad. Sci. URSS. [N. S.]* **23** (1939) 167–169.

S. Krzyżński, Über farbige Thallium-III-oxye. *Rocz. Chemii* **19** (1939) 419–425 [poln.; dtsh. Zus.].

W. I. Mikheev and V. N. Dubinina, Standard powder diagrams of some minerals of the class of oxides. *Ann. Inst. Mines Leningrad* **12** (1939) 151–167, 13 Fig. [russ.; eng. summ. 167].

M. F. Perutz and G. Seligman, A crystallographic investigation of glacier structure and the mechanism of glacier flow. *Proc. Roy. Soc. London [A]* **172** (1939) 335–360, 11 Fig.

P. Pinnow, Über die Struktur einiger anorganischer Fluorverbindungen, sowie von Osmiumtetroxyd nach Elektronenbeugungsversuchen. *Diss. T. H. Hannover 1936*; Charlottenburg 1938, 47 S., 24 Fig.

G. D. Preston, Diffraction of X-rays by crystals at elevated temperatures.

*Proc. Roy. Soc. London [A]* **172** (1939) 116–126, 11 Fig.

M. A. Rollier, Die wahrscheinliche Struktur des Poloniumoxyds in Beziehung zu der des metallischen Poloniums. *Atti X Congr. int. Chim., Roma* **2** (1938) 770–774 [zit. nach CZ. **110** (1939) II, 1440].

L. G. Sillén, Röntgenuntersuchungen von *LiBi<sub>3</sub>O<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>* und verwandten Stoffen. *Z. anorg. allg. Chem.* **242** (1939) 41–46, 1 Fig. — *Strukturvorschlag*.

L. G. Sillén and B. Aurivillius, Oxide phases with a defect oxygen lattice. *Z. Kristallogr. [A]* **101** (1939) 483 bis 495, 5 Fig. — *Untersuchung der Systeme SrO–Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und PbO–Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*.

P. L. Smith, Cristobalite formation as a factor in the “freezing” of pyrometric cones. *J. Am. ceram. Soc.* **22** (1939) 189 bis 192 [zit. nach CA. **33** (1939) 6545<sup>6</sup>].

L. J. Trostel, Absorption of magnesia by chromite spinel. *J. Amer. ceram. Soc.* **22** (1939) 46–50, 2 Fig. — *Pulverdiagramme*.

P. S. Vadilo, Methods for the investigation of the structure of ice. *C. R. (Doklady) Acad. Sci. URSS. [N. S.]* **23** (1939) 343–344.

W. H. J. Vernon, E. I. Akeroyd and E. G. Stroud, The direct oxidation of zinc. *J. Inst. Metals* **65** (1939) Adv. copy, 253–281, 16 Fig. — *Elektronenbeugungsversuche*.

E. J. W. Verwey, Electronic conduction of magnetite (*Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>*) and its transition point at low temperatures. *Nature, London* **144** (1939) 327–328, 1 Fig.

E. Zintl und U. Croatto, Fluoritgitter mit leeren Anionenplätzen. *Z. anorg. allg. Chem.* **242** (1939) 79–86, 3 Fig. — *Pulverdiagramme CeO<sub>2</sub>–La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*.

#### 4. Sulfide. Sulfosalze. Selenide. Telluride.

O. J. Baltzer, G. E. M. Jauncey, X-ray fluorescing coefficient and the

orientation of a zinc crystal. *Physic. Rev.* [2] **56** (1939) 289.

J.-E. Hiller, Zur Kristallstruktur des Valleriits. *Z. Kristallogr.* [A] **101** (1939) 425–434, 2 Fig. — *Gitterkonstanten, wahrscheinliche Raumgruppe mit Strukturvorschlag.*

E. Hoschek und W. Klemm, Vanadinselenide. *Z. anorg. allg. Chem.* **242** (1939) 49–62, 8 Fig. — *NiAs-Typ der  $\alpha$ -, CdJ<sub>2</sub>-Typ der  $\gamma$ -Phase.*

R. P. Johnson, Zone theory and the properties of sulfide phosphores. *Physic. Rev.* [2] **56** (1939) 242 (Vortragsreferat).

J. A. A. Ketelaar und E. W. Gorter, Die Kristallstruktur von Thalliosulfid ( $Tl_2S$ ). *Z. Kristallogr.* [A] **101** (1939) 367 bis 375, 2 Fig. — *Vollständige Bestimmung (ideal. = PbJ<sub>2</sub>-Typ).*

J. A. A. Ketelaar, W. H. t'Hart, M. Moerel und D. Polder, The crystal structure of  $TlSe$ , thalious thallic or thallosic selenide. *Z. Kristallogr.* [A] **101** (1939) 396–405, 1 Fig. — *Vollständige Bestimmung von  $TlI$  ( $TlIII Se_2$ ).*

W. Klemm, Untersuchungen über die Chalkogenide des Vanadins und ihre Beziehungen zu den Chalkogeniden der übrigen Übergangselemente. *Atti del X Congresso Intern. di Chimica, Roma, 15–21 Maggio 1938-XVI. vol. II* (1938) 696–705, 2 Fig.

H. Senff und W. Klemm, Ytterbochalkogenide. *Z. anorg. allg. Chem.* **242** (1939) 92–96. — *NaCl-Typ von YbTe und YbSe.*

R. Weil et R. Hocart, Sur la lautite,  $CuAsS$ . *C. R. Acad. Sci. Paris* **209** (1939) 444–445. — *Gitterkonstanten.*

S. Wronski, Über den Einfluß der Temperatur auf die Intensität der von verschiedenen Ebenen des Zinkkristalls reflektierten Röntgenstrahlen. *Acta physica Polonica* **7** (1939) 357–366, 3 Fig.

## 5. Halogenide.

K. R. Andress und O. Saffe, Röntgenographische Untersuchung der Misch-

kristallreihe Karnallit–Bromkarnallit. *Z. Kristallogr.* [A] **101** (1939) 451–469, 8 Fig. — *Vollständige Bestimmung von  $KMg(H_2O)_6Cl_3 \cdot Br_3$ ; Gitterkonstanten von  $RbMg(H_2O)_6Cl_3$  und  $NH_4Mg(H_2O)_6Cl_3$ ; Neubestimmung von Elementarzelle und Raumgruppe von  $KMg(H_2O)_6Cl_3$ .*

R. W. Asmussen, Zur Magnetochemie komplexer Antimonverbindungen der Oxydationsstufe 4. *Z. Elektrochem.* **45** (1939) 698–703.

H. Bommer, E. Hohmann, Die Lösungswärme der wasserfreien Chloride der seltenen Erden. *Naturw.* **27** (1939) 583, 1 Fig. — *3 Strukturtypen.*

H. Boochs, Genaue Bestimmung von Gitterkonstanten mittels Elektronenstrahlen bei verschiedenen Kristallitgrößen. *Ann. Physik* [5] **35** (1939) 333–349, 15 Fig.

H. Brasseur und A. de Rassenfosse, The crystal structure of hydrated potassium chlorostannite. *Z. Kristallogr.* [A] **101** (1939) 389–395, 3 Fig. — *Vollständige Bestimmung von  $K_2SnCl_4 \cdot H_2O$ .*

C. Brosset, Die Kristallstruktur der Alkali-Wolfram(3)-chloride. *Ark. Kemi, Min. och Geol.* **12 A** (1936) No. 4, 1–8, 3 Fig. — *Vollst. Bestimmung von  $R_3W_2Cl_9$  ( $R = NH_4, Rb, Cs, Tl$ ).*

V. Caglioti, Die chemischen und strukturellen Eigenschaften von Aluminiumfluorid und den von ihm sich ableitenden Doppelsalzen. *Atti X Congr. int. Chim., Roma* **2** (1938) 604 [zit. nach *CZ.* **110** (1939) II, 1639].

G. Fischer, Über basische Salze des Kobalts. *Diss. T. H. Stuttgart* 1934; *Würzburg* 1937, 69 S., 17 Fig. — *Pulverdiagramme.*

L. H. Germer, Electron diffraction studies of thin films. I. Structure of very thin films. *Physic. Rev.* [2] **56** (1939) 58–71, 20 Fig.

G. Golusda, Zur Rekristallisationsfrage in der Petrographie nebst einem experimentellen Beitrag zur Rekristallisation von Steinsalz, Sylvin und Anhy-

drit. Schrift. Min. Petr. Inst. Univ. Kiel, H. 7, 1939, 39 S., 3 Fig. — *Pulveraufnahmen*.

P. Günther, K. Holm und H. Strunz, Die Struktur des festen Fluorwasserstoffes. Z. physik. Chem. [B] 43 (1939) 229 bis 239, 4 Fig. — *Gitterkonstanten von HF bei 91° K; Strukturdiskussion*.

M. A. Kamermans, The crystal structure of  $SrBr_2$ . Z. Kristallogr. [A] 101 (1939) 406–411, 2 Fig. — *Vollständige Bestimmung*.

P. Pinnow, Über die Struktur einiger anorganischer Fluorverbindungen, sowie von Osmiumtetroxyd nach Elektronenbeugungsversuchen. Diss. T. H. Hannover 1936; Charlottenburg 1938, 47 S., 21 Fig.

G. D. Preston, Diffraction of X-rays by crystals at elevated temperatures. Proc. Roy. Soc. London [A] 172 (1939) 116–126, 11 Fig.

W. Rüdorff und H. Schulz, Über die Einlagerung von Ferrichlorid in das Gitter von Graphit. Angew. Chem. 52 (1939) 575 (Vortragsreferat).

A.-A. Sanfourche et A. Krapivine, Sur le silicofluorure d'aluminium. C. R. Acad. Sci. Paris 208 (1939) 2080–2082. — *Homogenitätsnachweis*.

A. Silberstein, Structure cristalline du cupridiammoniotétrachlorure d'ammonium. C. R. Acad. Sci. Paris 206 (1938) 1737–1739. — *Gitterkonstanten*.

L. G. Sillén, Röntgenuntersuchungen von  $LiBi_3O_4Cl_2$  und verwandten Stoffen. Z. anorg. allg. Chem. 242 (1939) 41–46, 1 Fig. — *Strukturvorschlag*.

E. Zintl und U. Croatto, Fluoritgitter mit leeren Anionenplätzen. Z. anorg. allg. Chem. 242 (1939) 79–86, 3 Fig. — *Pulverdiagramme  $CeO_3$ – $La_2O_3$* .

## 6. Borate.

## 7. Karbonate.

D. B. Gogoberidse, Wachstumsunregelmäßigkeiten der Kristalle und

Streifung an den Flächen von Calcit. Mém. Soc. russe Minéral. [2] 67 (1938) 1–6 [zit. nach CZ. 110 (1939) II, 1455].

G. F. Hüttig, A. Zörner und O. Hnevkovsky, Die Darstellung von neutralem Zinkcarbonat  $ZnCO_3$ . (Aktive Oxyde) (112. Mitteilung). Sitz. Akad. Wiss. Wien, math.-nat. Kl. II b, 147 (1938) 107–117. — *Pulverdiagramme*.

J. Vauthrin, De l'action de  $NO_2H$  sur le carbure de fer. Bull. Soc. chim. France [5] 6 (1939) 1420–1425, 5 Fig.

## 8. Nitrate.

T. F. W. Barth, Die Kristallstruktur der Druckmodifikation des Salpeters. Z. physik. Chem. [B] 43 (1939) 448–450, 1 Fig. — *Vollständige Bestimmung von  $KNO_3$  III*.

G. Fischer, Über basische Salze des Kobalts. Diss. T. H. Stuttgart 1934; Würzburg 1937, 69 S., 17 Fig. — *Pulverdiagramme*.

## 9. Phosphate.

P. Bonnement, Sur les sels dérivés de l'acide triphosphorique. C. R. Acad. Sci. Paris 209 (1939) 214–216.

R. Klement, Basische Phosphate zweiwertiger Metalle. IV. Strontium-Hydroxylapatit. Z. anorg. allg. Chem. 242 (1939) 215–221, 1 Fig. — *Pulveraufnahmen*.

W. Lüdy, Piezoeffekt von Kaliumphosphat. Z. Physik 113 (1939) 302 bis 305, 3 Fig.

H. P. Rooksby, Lead arsenate and lead phosphate in opal glasses. J. Soc. Glas Technol. 23 (1939) 75 T–84 T, 2 Fig. — *Pulverdiagramme; Gitterkonstanten von Bleiarсенat*.

H. Strunz, Pulverdiagramme von Amblygonit, Fremontit, Graftonit, Repossit und Karyinit. Zentralbl. Min. etc. [A] 1939, 248–251.

H. Strunz, Mineralien der Descloizitgruppe. Konichalcit, Staszizit, Austinit,



Duftit, Aräoxen, Volborthit, Pyrobelonit. Z. Kristallogr. [A] 101 (1939) 496—506, 1 Fig. — *Gitterkonstanten*.

H. Strunz und K. v. Sztrókay, Isodimorphie zwischen Metavariscit, Variscit, Phosphosiderit und Strengit. Zentralbl. Min. usw. [A] 1939, 272—278. — *Gitterkonstanten*.

# 10. Arsenate. Antimonate. Wismutate.

H. P. Rooksby, Lead arsenate and lead phosphate in opal glasses. J. Soc. Glas Technol. 23 (1939) 75T—81T, 2 Fig. — *Pulverdiagramme; Gitterkonstanten von Bleiarsenat*.

H. Strunz, Mineralien der Descloizitgruppe. Konichalcit, Staszizit, Austinit, Duftit, Aräoxen, Volborthit, Pyrobelonit. Z. Kristallogr. [A] 101 (1939) 496—506, 1 Fig. — *Gitterkonstanten*.

# 11. Chromate.

St. Gawrych, Eine Röntgenuntersuchung von Kaliumchlorochromat— $KCrO_3Cl$ . Roczn. Chemii 19 (1939) 413 bis 417 [poln., dtsh. Zus.]. — *Gitterkonstanten und Raumgruppe*.

# 12. Molybdate. Wolframate.

A. Ferrari e O. Nanni, Ricerche sui sali degli eteropoliacidi. — I. Struttura dei fosfo- e degli arsenido-decamolibdati e dei fosfo- e degli arsenidodecawolframati di ammonio, di potassio e di tallio. Gazz. chim. Ital. 69 (1939) 304—314. — *Gitterkonstanten*.

# 13. Sulfate. Sulfite. Thionate.

G. Broughton, Calcium sulfate plaster. Ind. Eng. Chem., Ind. Edit. 31 (1939) 1002—1006, 3 Fig. — *Pulverdiagramme*.

F. V. Chukhrov und V. M. Senderova, Herrengrundite from the Uspensky mine in Kazakhstan. C. R. (Doklady) Acad. Sci. URSS. [N. S.] 23 (1939) 165 bis 166. — *Vergleichsrontgenaufnahme*.

G. Golusda, Zur Rekrystallisationsfrage in der Petrographie nebst einem experimentellen Beitrag zur Rekrystallisation von Steinsalz, Sylvit und Anhydrit. Schrift. Min. Petr. Inst. Univ. Kiel, H. 7, 1939, 39 S., 3 Fig. — *Pulveraufnahmen*.

Ch. Palache, Kroehnkite and natrochalcite from Chile. Amer. J. Sci. 237 (1939) 447—455, 4 Fig. — *Gitterkonstanten und Raumgruppe*.

J. Perreau, Sur quelques hydrates du sulfate manganoux. C. R. Acad. Sci. Paris 209 (1939) 314—313, 1 Fig.

J. Perreau, Sur quelques hydrates du sulfate manganoux. C. R. Acad. Sci. Paris 209 (1939) 167—169, 1 Fig.

G. Weinert, Über den Kieserit von Wathlingen und die Raumgruppenbestimmung des Kieserits. N. J. Min. usw. [A] BBd. 75 (1939) 297—313, 7 Fig.

# 14. Selenate. Tellurate.

A. Mookherji and Maung Than Tin, The magnetic anisotropy of  $CuSeO_4 \cdot 5H_2O$ . Z. Kristallogr. [A] 101 (1939) 412—417.

# 15. Manganate. Rhenate.

# 16. Chlorate.

# 17. Bromate. Jodate.

# 18. Osmiamate. Platinate.

# 19. Aluminate. Silikate. Titanate. Germanate. Zirkonate.

K. I. Astashenko and V. A. Moleva, Zunyite and zunyite rock of Karabas. C. R. Acad. Sci. URSS. 22 (1939) 327 bis 330 [zit. nach CA. 33 (1939) 5776<sup>3</sup>].

A. Bauer, Untersuchungen zur Kenntnis der spezifisch leichten Zirkone. N. J. Min. usw. [A] BBd. 75 (1939) 159—204, 25 Fig. — *Pulverdiagramme*.

W. Büssem, C. Schusterius und K. Stuckardt, Über die Konstitution des Steatits. Wiss. Vor. Siemens-Werken 17 (1938) 59—89, 8 Fig. — *Pulveraufnahmen*.



S. H. Chao and W. H. Taylor, The lamellar structure of potash-soda feldspars. Proc. Roy. Soc. London [A] 172 (1939) S74.

N. E. Efremow, Classification of the minerals of the serpentine group. C. R. (Doklady) Acad. Sci. URSS. [N. S.] 22 (1939) 432–435. — *Vergleichenröntgenaufnahmen*.

W. Eitel, H. O. Müller und O. E. Radezewski, Übermikroskopische Untersuchungen an Tonmineralien. Naturw. 27 (1939) 543 (Vortragsreferat).

W. Eitel, H. O. Müller und O. E. Radezewski, Übermikroskopische Untersuchungen an Tonmineralien. Ber. Dtsch. keram. Ges. 20 (1939) 165–180, 14 Fig.

K. Endell, Über den Flüssigkeitsgrad der Silikatschmelzlösungen. Angew. Chem. 52 (1939) 579 (Vortragsreferat).

G. R. Fonda, Phosphorescence of zinc silicate phosphors. J. appl. Physics 10 (1939) 408–420, 8 Fig.

J. Foret, Über Calciumsilicathydrate. Atti X Congr. int. Chim., Roma 2 (1938) 638–644 [zit. nach CZ. 110 (1939) II, 1453]. —  $\alpha$ -Modifikation  $<140^{\circ}\text{C}$ ,  $\beta$ -Mod.  $>140^{\circ}\text{C}$  von  $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{aq}$ .

V. I. Gerasimovskii, Chkalovite. C. R. Acad. Sci. URSS. 22 (1939) 259 bis 263 [in Engl.; zit. nach CA. 33 (1939) 6201<sup>9</sup>].

S. G. Goldich and J. H. Kinser, Perthite from Tory Hill, Ontario. Amer. Min. 24 (1939) 407–427, 4 Fig. — *Beziehung zur Struktur*.

R. E. Grim, Relation of the composition to the properties of clays. J. Amer. ceram. Soc. [5] 22 (1939) 144–151, 3 Fig.

J. W. Gruner, Ammonium mica synthesized from vermiculite. Amer. Min. 24 (1939) 428–433. — *d*-Werte.

J. A. Hedvall, Reactions between substances in solid state, with special regard to systems containing silica. Proc. Sympos. Chemistry of Cements, Stockholm, 1938, 42–58, 13 Fig.

W. Jander und R. Fett, Hydrothermale Reaktionen. II. Mitteilung. Magnesiumhydrosilikate. Z. anorg. allg. Chem. 242 (1939) 145–160, 3 Fig. — *Pulveraufnahmen*.

K. S. Krishnan and S. Banerjee, Magnetic studies on braunite,  $3\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot \text{MnSiO}_3$ . Z. Kristallogr. [A] 101 (1939) 507–511, 1 Fig.

J. de Lapparent, Théorie de la montmorillonite. C. R. Acad. Sci. Paris 209 (1939) 279–281.

L. Longchambon et J. Zajtmann, Recherches sur les propriétés physico-chimiques des argiles kaoliniques. Bull. Soc. Franç. Min. 62 (1939) 5–88, 24 Fig.

A. Michel-Lévy et J. Wyart, Sur les caractères cristallographiques, déterminés au moyen des rayons X, d'une willémite artificielle. 71me Congrès des Soc. savantes, 1938, 213–215. — *Gitterkonstanten*.

A. Michel-Lévy et J. Wyart, Néogenèse de minéraux au cœur des roches par recuit dans des gaz et vapeur d'eau sous hautes pressions. Production de phénomènes de métamorphisme artificiel. C. R. Acad. Sci. Paris 209 (1939) 175 bis 177, 2 Fig. — *Röntg. Identitätsnachweis*.

H. Miels and H. Lehmann, Über neuartige Quarzrohstoffe für die Steingutindustrie. II. Teil. Ber. Dtsch. keram. Ges. 20 (1939) 113–130, 18 Fig. — *Div. Pulverdiagramme*.

F. Penta, Stereochimica e classificazione dei silicati. Ann. Chim. applicata, Roma 29 (1939) fasc. 6, 12 pp., 9 Fig. — *Überblick*.

Z. G. Pinsker, Investigation of kaolin by the method of electron diffraction. J. tech. Phys. USSR. 8 (1938) 1226 bis 1228 [zit. nach CA. 33 (1939) 5255<sup>9</sup>].

I. D. Sedletzky, Gedroizite in the alkali-soils. C. R. (Doklady) Acad. Sci. URSS. [N. S.] 23 (1939) 565–568, 3 Fig. — *Pulverdiagramm*.

E. Thilo, Über den Mechanismus der thermischen Umwandlung von Silikaten

mit Schichten- und Doppelkettenanion. Angew. Chem. 52 (1939) 579 (Vortragsreferat).

P. C. Thornely and W. H. Taylor, The coordination of aluminium in andalusite. Mem. and Proceed. Manchester Literary and Philos. Soc. 88 (1938–1939) 17–30, 3 Fig. — *Fourieranalyse*; *Koordinationszahl* = 5.

L. Tscheiwili, Neue Ergebnisse aus der Untersuchung des Metakaolingebietes. Naturw. 27 (1939) 543–544 (Vortragsreferat).

L. Tscheischwili, W. Büssem und W. Weyl, Über den Metakaolin. Ber. Dtsch. keram. Ges. 20 (1939) 249–276, 17 Fig. —  $\text{SiO}_4\text{--AlO}_4$ -Tetraedergerüst; *div. Pulverdiagramme*.

P. Urbain, Sédimentation et texture des argiles. Scientia [4] 66 (1939) 83–89. — *Zusammenfassung*.

H. S. Wang, Petrographische Untersuchungen im Gebiet der Zone von Belinzona. Schweiz. Min. Petr. Mitt. 19 (1939) 21–199, 15 Fig. — *Beziehung zur Struktur der Feldspäte und Hornblenden*.

O. Zedlitz, Der Perowskit. Mineralogische und röntgenographische Untersuchungen am Perowskit, Uhligit und Dysanalyt sowie an deren synthetischen Produkten. N. J. Min. usw. [A] BBd. 75 (1939) 245–296, 27 Fig.

## 20. Vanadate. Niobate. Tantalate. Verbindungen seltener Erden. Uranate.

H. Bommer, E. Hohmann, Die Lösungswärme der wasserfreien Chloride der seltenen Erden. Naturw. 27 (1939) 583, 1 Fig. — 3 *Strukturtypen*.

A. Iandelli, Über die Kristallstruktur einiger intermetallischer Verbindungen der seltenen Erden. Atti X Congr. int. Chim., Roma 2 (1938) 688–694 [zit. nach CZ. 110 (1939) II, 1441]. —  $\text{LaAg}$ ,  $\text{CeAg}$ ,  $\text{PrAg}$ ,  $\text{LaTi}$ ,  $\text{CeTi}$ ,  $\text{PrTi}$  — *iz. kubisch*; *Gitterkonstanten*.

H. Senff und W. Klemm, Ytter-

bochalkogenide. Z. anorg. allg. Chem. 242 (1939) 92–96. —  $\text{NaCl}$ -Typ von  $\text{YbTe}$  und  $\text{YbSe}$ .

H. Strunz, Mineralien der Descloizitgruppe. Konichalcit, Staszizit, Austinit, Duftit, Aräoxen, Volborthit, Pyrobelonit. Z. Kristallogr. [A] 101 (1939) 496–506, 1 Fig. — *Gitterkonstanten*.

## 21. Komplexverbindungen.

M. Bassière, Structure cristalline des azotures. Constitution de l'anion azohydrique. J. Chimie physique 36 (1939) 71–72, 1 Fig.

Ch. Palache and W. E. Richmond, Caledonite. Amer. Min. 24 (1939) 441 bis 445. — *Gitterkonstanten und Raumgruppe von*  $\text{Cu}_3\text{Pb}_5(\text{SO}_4)_3(\text{CO}_3)(\text{OH})_6$ .

R. Rigamonti, Struktur von Membranen von Ferrocyaniden. Atti X Congr. int. Chim., Roma 2 (1938) 451–458 [zit. nach CZ. 110 (1939) II, 1639].

M. A. Rollier e E. Arregghini, La struttura dei sali di rame di alcuni complessi cianici. — Nota I. Struttura dei sali di rame degli esacianuri del cobalto e del cromo. Gazz. chim. Ital. 69 (1939) 499 bis 508, 1 Fig.

## 22. Organische Verbindungen.

J. Alexander, Textile fibers; chemical and physical aspects. Ind. Eng. Chem., Ind. Edit. 31 (1939) 630–642, 13 Fig.

L. O. Brockway and J. M. Robertson, The crystal structure of hexamethylbenzene and the length of the methyl group bond to aromatic carbon atoms. J. chem. Soc. London 1939, 1324–1332, 4 Fig. — *Vollständige Bestimmung*.

S. L. Chorghade, The space group of 1, 3, 5-trinitrobenzene crystal. Z. Kristallogr. [A] 101 (1939) 376–382, 1 Fig. — *Gitterkonstanten, Raumgruppe*.

S. L. Chorghade, The crystal structure of chloranil,  $\text{C}_6\text{Cl}_4\text{O}_2$ . Z. Kristallogr. [A] 101 (1939) 418–424, 2 Fig. — *Gitter-*

*konstanten, Raumgruppe, Strukturdiskussion.*

J. T. Dhar, Kristallstruktur von Diphenylamin. *Sci. and Cult.* 4 (1939) 473 [zit. nach CZ. 110 (1939) II, 63]. — *Gitterkonstanten.*

□ C. Ellis, The chemistry of synthetic resins. I. Reinhold Publ. Corp., New York City, 1936, 83—88.

A. M. de Fiequelmont, Contribution à l'étude des chlorures de phosphornitrile et de leurs dérivés. *Ann. Chimie* 12 (1939) 169—280, 30 Fig.

J. Frenkel, A theory of elasticity, viscosity and swelling in polymeric rubber-like substances. *Acta physicochim. URSS.* 9 (1938) 235—250.

S. D. Gehman and J. E. Field, An X-ray investigation of crystallinity in rubber. *J. appl. Physics* 10 (1939) 564 bis 572, 25 Fig.

E. Gorin, J. Walter and H. Eyring, Internal rotation and resonance in hydrocarbons. *J. Amer. chem. Soc.* 61 (1939) 1876—1886, 3 Fig.

R. Herzog, Über die Ausbreitung von aliphatischen Kohlenwasserstoffen auf festen Oberflächen. *Sitz. Akad. Wiss. Wien, math.-nat. Kl., II b*, 147 (1938) 118—127, 3 Fig.

K. Hess, W. Philippoff und H. Kießig, Viskositätsbestimmungen, Dichtemessungen und Röntgenuntersuchungen an Seifenlösungen. *Kolloid Z.* 88 (1939) 40—51, 9 Fig.

Hydrocarbon chemistry, a general discussion. *Trans. Faraday Soc.* 35 (1939) 805—1092.

J. R. Katz and C. S. Fuller, The changes in the X-ray pattern of the polyfructosane irisin on drying. *Rec. Trav. chim. Pays-Bas* 58 (1939) 493—496, 2 Fig.

H. Kießig, W. Philippoff, Röntgenographische und viskosimetrische Untersuchungen über die Wirkung von Zusätzen auf den Aufbau von Natriumoleatlösungen. *Naturw.* 27 (1939) 593—595, 4 Fig.

T. Kubo, Untersuchungen über die Umwandlung von Hydratzellulose in natürliche Zellulose. IV. Über die auf dem Umweg über Alkalizellulose durchgeführte Umwandlung. *Kolloid Z.* 88 (1939) 62 bis 68, 19 Fig. — *Div. Röntgenogramme.*

K. Lonsdale, Diamagnetic anisotropy of organic molecules. *Proc. Roy. Soc. London [A]* 171 (1939) 541—568, 3 Fig.

M. Milone, Röntgenographische Analyse der Komplexsalze der Glyoxime mit Ni(II). *Atti X Congr. int. Chim., Roma* 2 (1938) 346—352 [zit. nach CZ. 110 (1939) II, 1441]. — *Gitterkonstanten, Raumgruppe und Strukturvorschlag von Ni-dimethylglyoxim und Ni-methyläthylglyoxim.*

H. M. Powell, G. Huse, Structure of aromatic polynitro compound-hydrocarbon complexes. *Nature, London* 144 (1939) 77.

M. Prasad and M. R. Kapadia, Space group determination of the crystals of *p*-azotoluene. *J. Univ. Bombay* 7, Pt. 3 (1938) 94—96 [zit. nach CA. 33 (1939) 5256<sup>3</sup>].

A. Quilico und M. A. Rollier, Röntgenographische Untersuchungen über Aspergillin. *Atti X Congr. int. Chim., Roma* 2 (1938) 446—451 [zit. nach CZ. 110 (1939) II, 1463].

E. Sauter, Über makromolekulare Verbindungen. 216. Mitteilung: Zur Gitterbestimmung des Kautschuks. *Z. physik. Chem. [B]* 43 (1939) 292—293.

E. Sauter, Über Beziehungen zwischen den Gittern der nativen und der Hydratzellulose. *Z. physik. Chem. [B]* 43 (1939) 294—308, 8 Fig.

A. Schallamach, X-ray investigation of the structure transition of methane at the  $\lambda$  point. *Proc. Roy. Soc. London [A]* 171 (1939) 569—578, 3 Fig.

V. Schomaker and L. Pauling, The electron diffraction investigation of the structure of benzene, pyridine, pyrazine, butadiene-1,3, cyclopentadiene, furan, pyrrole, and thiophene. *J. Amer. chem. Soc.* 61 (1939) 1769—1780, 5 Fig.



W. A. Sisson and W. R. Saner, An X-ray diffraction study of the swelling action of several quaternary ammonium hydroxides on cellulose fibers. *J. physic. Chem.* **43** (1939) 687—699, 2 Fig.

H. Sobue, Zur Frage der Faserperiode von Natroncellulose. *I. Z. physik. Chem.* [B] **43** (1939) 329—332, 2 Fig.

H. Sobue, H. Kiessig und K. Hess, Das System Cellulose—Natriumhydroxydwasser in Abhängigkeit von der Temperatur. *Z. physik. Chem.* [B] **43** (1939) 309—328, 9 Fig. — *Div. Röntgenaufnahmen.*

### 23. Biologisch wichtige Substanzen.

J. D. Bernal, Struktur der Proteine. *Proc. Roy. Instn. Great Britain* **30** (1939) 541—557 [zit. nach CZ. **110** (1939) II, 1464].

J. D. Bernal, D. Crowfoot und I. Fankuchen, X-ray crystallography and the chemistry of the steroids. *Proc. Roy. Soc. London* [A] **172** (1939) S84 bis S82.

G. L. Clark und J. H. Schaad, X-ray studies of tendon and intestinal wall collagen. *Radiology* **27** (1936) 339.

J. Frenkel, On the mechanism of muscular activity. *Acta physicochim. URSS.* **9** (1939) 251—256.

Y. Go, S. Nakamura und S. Nagata, Röntgenographische Untersuchung über das Mycel der Schimmelpilze. *Bull. agric. chem. Soc. Japan* **14** (1938) 123—125 [zit. nach CZ. **110** (1939) II, 1684].

I. Langmuir, The structure of proteins. *Proc. physic. Soc. London* **51** (1939) 592—612, 3 Fig.

I. Langmuir, Eigenschaften und Struktur von Proteinfilmern. *Proc. Roy. Instn. Great Britain* **30** (1939) 483—496 [zit. nach CZ. **110** (1939) II, 1464].

I. Langmuir und D. Wrinch, A note on the structure of insulin. *Proc. physic. Soc. London* **51** (1939) 613—624, 7 Fig.

M. C. Nath und P. L. Mukherjee, Crystallographic investigation of artosteenone, the stenone isolated from the Indian summer fruit, *Artocarpus Integrifolia* by means of goniometer and X-rays. *J. Indian chem. Soc.* **16** (1939) 229—234, 4 Fig. — *Gitterkonstanten.*

L. Pauling und C. Niemann, The structure of proteins. *J. Amer. chem. Soc.* **61** (1939) 1860—1867. — *Ablehnung der Cyclohypothese.*

D. Wrinch, The tuberculin protein TBU-bovine (523). *Nature, London* **144** (1939) 77, 1 Fig.

### 24. Technisches. Materialprüfung.

J. Alexander, Textile fibers; chemical and physical aspects. *Ind. Eng. Chem., Ind. Edit.* **31** (1939) 630—642, 13 Fig.

A. I. Andrews und C. H. Zwermann, Fundamentals of color in porcelain enamels. *J. Amer. ceramic Soc.* **22** (1939) 65—72.

W. Arkharov, All-Union conference on the use of X-ray analysis in industry. *Techn. Physics USSR.* **4** (1937) 330 bis 335.

R. Berthold, Der Einfluß geometrischer Bedingungen auf die Güte von Röntgen-Schattenbildern. *Arch. Eisenhüttenw.* **12** (1939) 597—602, 8 Fig.

F. Bollenrath und E. Osswald, Über den Beitrag einzelner Kristallite eines vielkristallinen Körpers zur Spannungsmessung mit Röntgenstrahlen. *Z. Metallkd.* **31** (1939) 151—159.

E. Brandenberger, Röntgenographische Untersuchung von Abnutzungsfächen an Schienenwerkstoffen. *Ber. üb. d. IV. Internat. Schienentagung Düsseldorf 1938 (Düsseldorf 1939)*, 1 S.

E. Brandenberger, Röntgenographische Kennzeichnung von Schienenwerkstoffen. *Ber. üb. d. IV. Internat. Schienentagung Düsseldorf 1938 (Düsseldorf 1939)*, 3 S., 1 Fig.



H. Chantraine, Die völlige Beseitigung der Streustrahlen bei Röntgenaufnahmen. *Röntgenpraxis* 11 (1939) 37–40, 3 Fig.

U. Dehlinger und A. Kochendörfer, Röntgenographische Messung der Teilchengröße und der verborgenen elastischen Spannungen in kaltverformten Blechen. *Z. Metallkd.* 81 (1939) 231–234, 4 Fig.

V. N. Dubinina, X-ray examination of some standard minerals and products of melted rocks. *Ann. Inst. Mines Leningrad* 12 (1939) 95–142 [russ.; engl. 141 bis 142], 32 Fig.

H. v. Eckartsberg, H. Juretzek und W. Mantel, Anwendungsbeispiele der Röntgendurchstrahlung aus dem Stahlgießereibetrieb. *Arch. Eisenhüttenw.* 12 (1939) 565–569, 11 Fig.

I. N. Frantsevich, N. F. Lashko, M. S. Borushko and K. I. Smyslov, Crushing strength and surface corrosion in relation to the crushing of rail steel. *J. techn. Phys. USSR.* 8 (1938) 1101 bis 1113 [zit. nach *CA.* 33 (1939) 5341<sup>2</sup>].

G. Geller, Röntgenkinematographie bei der Arbeit mit Röhren von niederer Leistung. *Techn. Physics USSR.* 5 (1938) 571–577, 6 Fig.

R. Glocker, G. Kemnitz und A. Schaal, Röntgenographische Spannungsmessung bei dynamischer Beanspruchung. *Arch. Eisenhüttenw.* 13 (1939) 89–92, 3 Fig.

H. W. Greenwood, Micro-method in radiography and X-ray analysis. *Light Metals* 2 (1939) 8–9 [zit. nach *MA.* 10 (1939) *MA* 362].

J. C. Hodge, Welding of pressure vessels. *J. Am. Soc. Naval Engrs.* 48 (1936).

H. R. Isenburger, X-ray weld inspection in the field. *Chem. metallurg. Engn.* 46 (1939) 425–426, 4 Fig.

K. Juris und G. Rudinger, Apparat zur objektiven Messung der Zeichen-

schärfe von Verstärkerfolien. *Fortschr. Geb. Röntgenstr.* 57 (1938) 642–645, 4 Fig.

R. Kiyoura, Studies on contact sulphuric acid manufacture, XVII~XVIII. *J. Soc. chem. Ind. Japan (Suppl. Bind.)* 42 (1939) 241 B–243 B, 40 Fig.

W. Kolb, Rißbildungen bei geschweißten Stahlüberbauten aus Baustahl St 37. *Elektroschweißung* 10 (1939) 153–155, 168–171, 32 Fig. — *Durchleuchtungen.*

H. H. Lester, R. L. Sanford and N. L. Mochel, Non-destructive testing in the United States of America. *Bull. Am. Soc. Testing Materials* 1938, 5–14; 1939, 13–18 [zit. nach *MA.* 10 (1939) *MA* 358].

H. Mielsch und H. Lehmann, Über neuartige Quarzrohstoffe für die Steingutindustrie. II. Teil. *Ber. Dtsch. keram. Ges.* 20 (1939) 113–130, 18 Fig. — *Div. Pulverdiagramme.*

W. I. Mikheev, Debyesche Etalondiagramme von Mineralien der Steingießerei. *Ann. Inst. Mines Leningrad* 12 (1939) 1–94 [russ.; dtsh. Zus. 91], 38 Fig.

□ R. Mitsche und M. Niessner, Angewandte Metallographie. VIII, 228 S., 234 Abb., 22 Taf., J. A. Barth, Leipzig, 1939, RM. 19.—.

H. Möller und G. Martin, Elastische Anisotropie und röntgenographische Spannungsmessung. *Mitt. Kaiser Wilh.-Inst. Eisenforschg. Düsseldorf, Abh.* 384, 21 (1939) 261–269, 5 Fig.

E. A. W. Müller, Fehler-Erkennbarkeit bei der technischen Röntgendurchstrahlung. I. Erkennbarkeit von Poren und Schlackeneinschlüssen. *Arch. techn. Messen* 1939, T 87–T 89, 15 Fig. — II. Erkennbarkeit von Rissen und Bindefehlern. Fehler-Erkennbarkeit bei der Durchleuchtung. Einfluß der Röhrenspannung. *ib.* T 104–106, 9 Fig.

W. Raidt, Der Einfluß der Durchstrahlungsprüfung auf das Schweißen. *Elektroschweißung* 10 (1939) 121—125, 11 Fig.

F. I. G. Rawlins, X-rays in the study of pictures. *Brit. J. Radiology* 12 (1939) 239—245, 7 Fig.

M. Roß und A. Bianchi, Prüfung im Laboratorium und Erfahrung mit Ein-stoff-, Zweistoff- und wärmebehandelten Schienen. *Ber. üb. d. IV. Internat. Schientagung Düsseldorf 1938* (Düsseldorf 1939), 22 S., 45 Fig. — *Rückstrahl-aufnahmen*.

A. Salmony-Karsten, X-ray methods for determination of molecular structure and their application in ceramics. *Céramique* 6 (1938) 181—185 [zit. nach CA. 33 (1939) 6545<sup>5</sup>].

P. L. Smith, Cristobalite formation as a factor in the "freezing" of pyro-metric cones. *J. Am. ceram. Soc.* 22 (1939) 489—492 [zit. nach CA. 33 (1939) 6545<sup>5</sup>].

F. Streiff, Technische Oberflächen-kunde. *Schweizer Archiv* 5 (1939) 194 bis 203, 11 Fig.

F. Wever, Der heutige Stand des Röntgenverfahrens zur Messung der Summe der Hauptspannungen. *Jb. Li-lienthal-Ges. Luftfahrtforsch.* 1936, 312 bis 319 [zit. nach CZ. 110 (1939) II, 1162].

M. Wosdwijensky, Durchleuchtung mit Röntgenstrahlen. Die Methode des gleitenden Strahles. *Techn. Physics USSR.* 2 (1935) 270—273, 3 Fig.

M. Wosdwijensky and G. Sergeev, Decomposition of the solid solution in stainless steels of the type "non corrad-ing 2" during cold rolling. *Techn. Physics USSR.* 2 (1935) 257—269, 17 Fig. — *Debyeogramme, Photometerkurven*.

X-ray protection, Handbook HB20, National Bureau of Standards, U.S. Dept. Commerce, issued July 24, 1936.

A. I. Zhilin, A new method of protec-tion from X-rays. *Stroitel. Prom.* 16,

No. 1 (1938) 53 [zit. nach CA. 33 (1939) 4870<sup>5</sup>].

## 25. Gemenge verschiedener Stoffarten.

F. A. Bannister, Crystallography, clay minerals. *Ann. Rep. Chem. Soc. for 1938*, 35 (1939) 187—194.

F. A. van Baren, Mineralogisch en chemisch onderzoek van kristallijne klei-bestanddeelen. *De Ing. in Nederlandsch-Indie, IV. Mijnbouw en Geologie, De Mijningenieur* 6 (1939) 29—34, 3 Fig. — *Überblick*.

I. C. Brown and M. Drosdoff, The chemical character of desert soils in relation to their genesis and morphology. *Soil Sci. Soc. Am., Proc.* 3 (1938) 269 bis 273 [zit. nach CA. 33 (1939) 6494<sup>6</sup>].

W. Eitel, H. O. Müller und O. E. Radczewski, Übermikroskopische Un-tersuchungen an Tonmineralien. *Ber. Dtsch. keram. Ges.* 20 (1939) 165—180, 14 Fig.

R. E. Grim, Relation of the composi-tion to the properties of clays. *J. Amer. ceram. Soc.* [5] 22 (1939) 144—151, 3 Fig.

H. J. Harkort, Zur Methodik der Korngrößen- und Mineralanalyse von Peliten (auf Grund schlämmanalytischer, röntgenographischer und mikroskopischer Untersuchungen an verschiedenen Vor-kommen). *Sprechsaal* 72 (1939) 233 bis 238, 249—254, 265—269, 281—283, 295 bis 298, 310—315, 321—328, 337—341.

R. Kühn, Über den Mineralgehalt der Salztone. *Schriften a. d. Min.-petr. Inst. Univ. Kiel, H. 6*, (1938) 40 pp., 6 Fig. — *Pulveraufnahmen*.

H. Miels und H. Lehmann, Über neuartige Quarzrohstoffe für die Stein-gutindustrie. II. Teil. *Ber. Dtsch. keram. Ges.* 20 (1939) 113—130, 18 Fig. — *Div. Pulverdiagramme*.

W. Noll, Neuere Methoden zur Mine-ralanalyse von Tonen. *Ber. Dtsch. keram. Ges.* 20 (1939) 180—200.

I. D. Sedletzky, Genesis of montmorillonite and kaolinite and conditions of their joint occurrence in the colloids of soils and clays. C. R. (Doklady) Acad. Sci. URSS. [N. S.] 22 (1939) 540—544, 3 Fig.

I. D. Sedletzky, Absorbing complex of soil—a paragenetic system of (colloidal) minerals. C. R. (Doklady) Acad. Sci. URSS. [N. S.] 23 (1939) 258—262.

I. D. Sedletzky, Gedroizite in the alkali-soils. C. R. (Doklady) Acad. Sci.

URSS. [N. S.] 23 (1939) 565—568, 3 Fig. —*Pulverdiagramm*.

T. Thorvaldson, Portland cement and hydrothermal reactions. Preprint Symp. Chem. Cements, Stockholm, 1938, 24 S.

M. Tokuoka and H. Morooka, Investigation of Formosan clays by X-rays. J. Soc. Trop. Agr., Taihoku Imp. Univ. 10 (1938) 458—465 [zit. nach CA. 33 (1939) 4942<sup>2</sup>].

#### Abkürzungen:

B. = Berichte des Ausschusses 60 des Dtsch. Verb. f. d. Materialprüfungen der Technik, Zerstörungsfreie Prüfung und Struktur der Werkstoffe;

BCA. = British Chemical Abstracts; CA. = Chemical Abstracts (USA);

CZ. = Chem. Zentralblatt;

MA. = Metals and Alloys.

## Dichte und Struktur des Zirkons. III.

### Die Natur der Lamellen-Zirkone.

Von M. v. Stackelberg und E. Rottenbach, Bonn.

Aus der Phys.-chem. Abteilung des Chemischen Instituts und Mitteilung Nr. 426 aus dem Mineralog.-petrograph. Institut der Universität Bonn.

In letzter Zeit sind hier verschiedene physikalische Eigenschaften des Zirkons näher untersucht worden. An Arbeiten von K. Chudoba (1 u. 2) über Farberscheinungen schlossen sich gemeinsame Arbeiten von K. Chudoba und M. v. Stackelberg (3—5) über die isotropisierten Zirkone mit abnorm niedriger Dichte an, die auch in einer kürzlich erschienenen Arbeit von A. Bauer (6) behandelt werden. Anderweitig sind Zirkone niedriger Dichte neuerdings vor allem von J. Lietz (7) und O. Weigel (8) behandelt worden. Besonders wichtig sind die von Weigel an einer großen Zahl von Zirkonen durchgeführten Untersuchungen, weil sie einerseits eindeutige Zusammenhänge zwischen Dichte, Radioaktivität, Urangehalt und Doppelbrechung nachweisen und andererseits den Beweis liefern, daß die Isotropisierung entsprechend der Müggeschen Ansicht eingebauten radioaktiven Bestandteilen zuzuschreiben ist. Dies wird auch durch von uns angestellte Versuche, die demnächst veröffentlicht werden, bestätigt. Die in diesem Punkt erreichte Sicherheit ist wesentlich für die Deutung der Lamellenzirkone, die alle zu den stark isotropisierten Zirkonen gehören, wie sich schon aus ihrer niedrigen Dichte ergibt (vgl. Tab. I).

In einer früheren Arbeit von Chudoba und v. Stackelberg (3) ist ein Lamellenzirkon beschrieben worden<sup>1)</sup>. Bei dieser ersten Untersuchung wurde wegen der Ähnlichkeit mit der Zwillingsstreifung von Plagioklasen angenommen, daß es sich um Zwillingslamellen handelt. Es sei vorweggenommen, daß die hier durchgeführte genauere Untersuchung dies nicht bestätigt hat. Wir sind vielmehr zu der Ansicht gekommen, daß es sich bei den Zirkonlamellen um Schichten verschieden stark

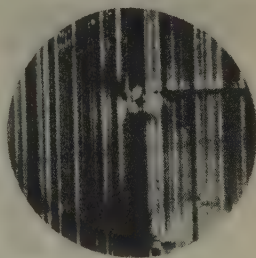


Fig. 1.

Lamellenzirkon (Nr. 2) zwischen gekr. Nicols, etwa 40mal vergr.

1) Versehentlich ist dort die Lamellenrichtung zu (101) angegeben statt richtig (110) mineralogisch gleich (100) röntgenographisch.



Tabelle I.

Nr.	Schlißebe	Lamellenebenen und Ausbildung	Farbe	Dichte	Bemerkungen
1.	(001)	(100)	grün	4,16	
2.	(001)	(100)	hellgrün	4,27	
3.	(001)	(100) und (010) nur am Rande	graugrün	4,16, 4,20, 4,15 (3 Stücke)	in (3) beschrieben
4.	(001)	(100) [und (110), (110)?]	bräunlichgrün	4,19	
5.	(001)	(100) und (010) schwach	grün	4,30	
6.	(001)	nicht bestimmt, sehr schwach	grün	4,22	stark zweiaxig
7.	(001)	(100)	hellgrün mit dunkelbrauner Randstelle	4,17	
8.	(001)	(100)	gelb	4,43	
9.	(100)	(011), (021), (010) [u. (001)?]	grün mit braunen Flecken	4,32	
10.	(100)	(010), (011), (011) [u. (001)?]	grün	4,22	
11.	(100)	(010), (011) und (011)	grün mit dunklen Flecken	4,31	
12.	(100)	nicht bestimmt	grün	4,09	sehr undeutliche Röntgen- reflexe
13.	etwa (231)	(101), (011), (121)	grün	4,10	
14.		in 3 Richtungen	hellgrün mit großen braunen Stellen	4,11	
15.			milchiggrün	4,37	
16.	nicht bestimmt	in 2 Richtungen	hellgrün mit großen braunen Stellen	4,12	
17.			grün	4,20	

isotropisierten Materials handelt. Diese Ansicht wird auch von Weigel vertreten.

Die vorstehende Fig. 1 zeigt die Lamellen des Zirkons Nr. 2 zwischen gekreuzten Nicols. Doch sind die Lamellen auch in gewöhnlichem Licht sichtbar.

### Das Untersuchungsmaterial.

Wir haben im ganzen 17 Lamellenzirkone untersucht, die wir von der Firma Steeg und Reuter erhielten und die vermutlich alle aus Ceylon stammten. Die Stücke lagen als Dickschliffe von meist 2 bis 3 mm Dicke vor und waren meist ungefähr senkrecht zu den Lamellenebenen geschliffen. Die stehengebliebene seitliche Begrenzung ließ meist keine Kristallflächen erkennen, es waren abgerollte Flächen, teilweise auch Bruchflächen. Die Orientierung der Schliffebene und vor allem der Lamellenebenen wurde durch polarisationsmikroskopische und röntgenographische Untersuchungen<sup>1)</sup> festgestellt. Die Ergebnisse sind in der Tab. I zusammen mit Angaben über die Dichte und die Farbe wiedergegeben. Auch die 5 von Weigel untersuchten Lamellenzirkone aus Ceylon besaßen niedrige Dichten zwischen 4,03 und 4,43. Wichtig ist, daß einige unserer Zirkone Lamellenscharen mehrerer Richtungen zeigten, die einem zonaren Aufbau entsprechend angeordnet waren. Das spricht dafür, daß die Lamellenflächen Wachstumsflächen sind. In den Fig. 2 bis 4 sind die Lagen der Lamellenstreifen einiger Zirkone schematisch wiedergegeben.

Die Indizes von Flächen und Richtungen beziehen wir nachfolgend im allgemeinen auf den röntgenographischen (raumzentrierten) Elementarbereich mit  $c = 5,93 \text{ \AA}$  und  $a = 6,58 \text{ \AA}$  also  $c/a = 0,901$ . Neben dieser »röntgenographischen« Indizierung wird teilweise auch die übliche »mineralogische« aufgeführt, die einem um  $45^\circ$  um die Hauptachse verdrehten Grundkörper mit einer um  $\sqrt{2}$  vergrößerten Nebenachse (also  $c/a = 0,639$ ) entspricht. Die mineralogischen Flächenindizes ( $h' k' l$ ) erhält man aus den röntgenographischen ( $hkl$ ) mit Hilfe der Transformationsgleichungen  $h' = h + k$  und  $k' = h - k$ .

Mit dem Zirkon Nr. 1 der Tab. I, den wir früher als die meisten übrigen Zirkone erhielten, wurden eine Reihe von Sonderuntersuchungen durchgeführt, die nunmehr besprochen werden sollen.

1) Schwenk- und Weissenbergaufnahmen mit  $\text{Cu-K}$ -Strahlung. Die Untersuchung erstreckte sich teilweise auf mehrere Punkte eines Stückes, um dessen Einkristallnatur sicherzustellen. Für Hilfe hierbei danken wir Fräulein S. Rings.

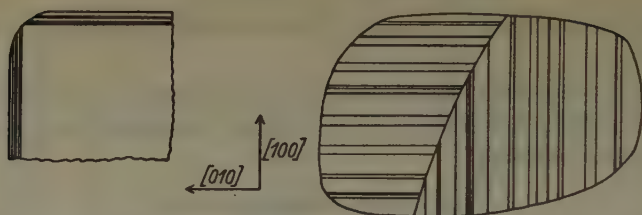


Fig. 2. Zirkon Nr. 3 (links) und Nr. 5 (rechts). Lamellen  $\parallel (100)$  und  $(010)$ . Schematisch.

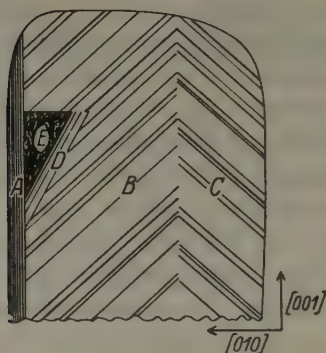


Fig. 3. Zirkon Nr. 9. Lamellen bei A  $\parallel (010)$ , bei B  $\parallel (011)$ , bei C  $\parallel (0\bar{1}1)$ , bei D  $\parallel (021)$ . E — undurchsichtiger Einschuß. Schematisch.

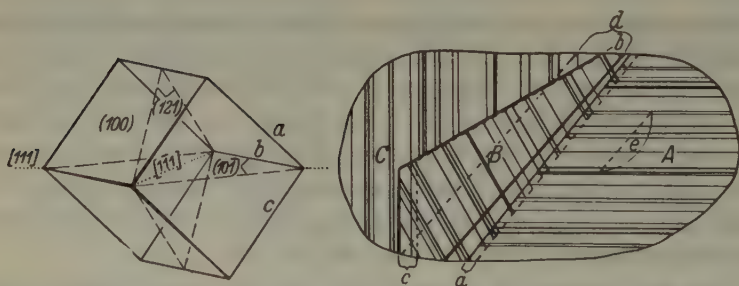


Fig. 4. Zirkon Nr. 13. Links Lage des Elementarbereichs. Im Teil A Lamellen  $\parallel (10\bar{1})$ , in B  $\parallel (21\bar{1})$ , in C  $\parallel (121)$ , alle in der Zone  $[1\bar{1}1]$ . d und e Spaltrisse nach  $(100)$ , teils mit dunkler Substanz gefüllt. a =  $(110)$ , b =  $(21\bar{1})$  und c =  $(121)$  sind die Grenzflächen zwischen A, B und C; es sind anscheinend keine Spaltrisse (nirgends Füllung), sie spiegeln aber kräftig; a und b sind eben, c ist nach den Lamellenspuren gestreift. — In der Zeichnung des Kristalls sind die Schnittlinien der Flächen a bis e mit der oberen Schliifffläche ausgezogen, die mit der unteren — gestrichelt.

### Mikroskopische Untersuchung.

Dieser grüne Zirkon Nr. 1 war zu einer 2,3 mm dicken Platte parallel der Basis geschliffen und hatte eine gerundete unregelmäßige Umgrenzung mit einem größten Durchmesser von 18 mm. Die schon makroskopisch auffällige Lamellenstruktur wurde unter der Binokularlupe noch deutlicher. Die Lamellen lagen senkrecht zur Schliffebene. Außerdem zeigten sich senkrecht zu den Lamellen wie auch der Schliffebene Risse, die dunkelbraun, teils bräunlichgrün gefärbt waren. An einer Stelle im Inneren waren ferner viele kleine kurze Risse zu bemerken; bei diesen herrschte eine bestimmte Richtung vor, die zu den Lamellen in keiner einfachen Beziehung stand.

Bei der polarisationsmikroskopischen Untersuchung im konvergenten Licht war ein gestörtes schwach zweiachsiges Achsenbild zu beobachten, wobei die Größe des Achsenwinkels von Ort zu Ort wechselte. Alle Achsenbilder waren durch einen balkenartigen längsgestreiften Streifen gestört, der durch die Mitte des Gesichtsfeldes ging, parallel den Lamellenstreifen des Präparates lag und sich beim Drehen des Präparates mitdrehte. In parallelem Licht zwischen gekreuzten Nicols waren die Lamellen sehr deutlich zu sehen. Beim Einschieben eines Gipsplättchens Rot I. Ordnung konnten jedoch keine steigenden und fallenden Farben beobachtet werden, wie dies bei einer Zwillingslamellierung zu erwarten wäre. Die in (3) S. 233—34 wiedergegebene Beobachtung muß also auf einem Irrtum beruhen. Der dort beschriebene Zirkon stand uns leider nicht mehr zur Verfügung.

Um Klarheit zu gewinnen, wurde von dem Zirkon Nr. 1 ein Dünnschliff nach der Basis angefertigt. Es erwies sich, daß bei einer Schliffdicke von 0,02 mm überhaupt nichts mehr von den Lamellen zu sehen war, weder im gewöhnlichen noch im polarisierten Licht! Bei anderen Schliffen nach der Basis zeigt sich, daß die Lamellen mit abnehmender Dicke immer undeutlicher wurden. Die Lamellen können also nicht aus verschiedenen orientierten Zwillingsindividuen bestehen. Der Kristall ist vielmehr ein einheitlicher Einkristall, wie auch die röntgenographische Untersuchung erwies. Ein solcher ist selbstverständlich bei Beobachtung senkrecht zur Basis isotrop.

Nunmehr wurde ein Dünnschliff senkrecht zur röntgenographisch bestimmten  $\alpha$ -Achse, d. h. parallel (100) — mineralogisch (110) — angefertigt. Dieser Schliff war ebenfalls senkrecht zu den Lamellen, für die also die Orientierung parallel (010) — mineralogisch (1 $\bar{1}$ 0) — liegt. Hier zeigten die Lamellen zwischen gekreuzten Nicols verschiedene Farben und waren daher in diesem Dünnschliff sichtbar. Einwandfreier als bei



den Dickschliffen konnte hier festgestellt werden, daß die Lamellen zum großen Teil keine scharfen Grenzen hatten. Die Interferenzfarben gingen allmählich ineinander über, wobei die verschiedensten Farbtöne, nicht nur zwei, auftraten. Diese Erscheinungen sind nicht mit einer Zwillingennatur der Lamellen vereinbar, wohl aber mit der Annahme, daß sie verschieden starke Doppelbrechung besitzen. Da die Doppelbrechung des Zirkons mit der Isotropisierung sinkt, so ergibt sich die Annahme, daß die Lamellen verschieden stark isotropisiert sind.

Die Sichtbarkeit der Lamellen in Dickschliffen beliebiger Orientierung und auch in gewöhnlichem Licht beruht dann darauf, daß mit zunehmender Isotropisierung auch der Brechungsquotient abnimmt [vgl. H. Gause (9)]. Es handelt sich also um die optischen Effekte von Schlieren.

Beim Betrachten der Lamellenzirkone gegen eine Lichtquelle treten die Lamellen nur schwach hervor, wenn der Schliff so zum Lichtstrahl steht, daß das Licht den Schliff parallel den Lamellen passiert. Geringes Verdrehen des Zirkons gegen diese Lage bringt die Lamellen viel deutlicher zum Vorschein, bis sie bei stärkerer Verdrehung wieder schwächer werden und schließlich verschwinden. Besser noch als durch diesen Effekt kann die Lage der Lamellen zur Schliffebene durch folgende Erscheinung bestimmt werden: Die Lichtquelle verursacht durch Abbeugung an den Lamellen einen Schein, der wandert, wenn der Zirkon um eine Achse, die parallel den Lamellen und senkrecht zum Lichtstrahl liegt, gedreht wird. Bringt man durch Drehen des Zirkons diesen Schein zur Deckung mit der direkt sichtbaren Lichtquelle, so stehen die Lamellen parallel dem Lichtstrahl. Durch Vermessung der Lage des zweckmäßig auf einem Goniometer montierten Zirkons läßt sich so zunächst der scheinbare Winkel bestimmen, den die Lamellen mit der Schliffebene bilden, aus dem dann mit Hilfe des Brechungsquotienten der wahre Winkel berechnet werden kann.

### Röntgenographische Untersuchungen.

Außer den Röntgenaufnahmen, die von allen Zirkonen zwecks Feststellung der kristallographischen Orientierung der Schlitze und ihrer Lamellen gemacht wurden, wurde der Kristall Nr. 1 noch einer genaueren Untersuchung unterzogen. Dazu wurden von der Platte mehrere Stückchen abgeschnitten, die in den verschiedenen kristallographischen Richtungen zu Stäbchen oder Plättchen geschliffen wurden.

Laue-Aufnahmen ergaben entsprechend der niedrigen Dichte nur ganz undeutliche, nicht genau vermeßbare Reflexe, die keine eindeutigen Aussagen zuließen.

Ferner wurden eine Reihe von Schwenk-, Dreh- und Weißenberg-Aufnahmen mit Kupfer-K-Strahlung angefertigt, und zwar bei Drehung der Stäbchen um die  $c$ -Achse und die  $a$ -Achse (zu der die Lamellen senkrecht standen). Die Reflexe waren wie stets bei Zirkonen niedriger Dichte etwas verschwommen aber eindeutig indizierbar. Sie entsprachen alle einem Einkristall, eine Zuordnung zu zwei verschiedenen orientierten Individuen, wie dies im Falle von Zwillingslamellen sein müßte, war nicht vorhanden. Da die Lamellenfläche (100) eine Symmetrieebene im Zirkongitter ist, kann eine Zwillingsbildung nach dieser Ebene auch gar nicht auftreten.

### Erhitzungsversuche.

Da ein isotropisierter Zirkon beim Erhitzen in normalen Zirkon übergeht, erwarteten wir, daß die Lamellen bei einer solchen Behandlung verschwinden würden. Dies trat jedoch nicht ein.

Nach einer Erhitzung zweier Stückchen des Zirkons Nr. 1 auf  $450^\circ$  war das Aussehen und die Dichte (4,16) unverändert geblieben. Von einer geringen Trübung abgesehen, brachte auch eine vierstündige Erhitzung auf  $850^\circ$  keine Änderung. Nach einer zweistündigen Erhitzung auf  $1450^\circ$  war die Dichte auf 4,48 gestiegen. Eine Drehkristallaufnahme zeigte jetzt die scharfen Reflexe eines normalen Zirkons. Die Farbe der Stücke war von Grün in ein intensives Orangerot übergegangen. Eine zweite Erhitzung auf  $1450^\circ$  erhöhte die Dichte auf 4,58. Die Lamellen waren makroskopisch wie mikroskopisch unverändert sichtbar geblieben.

Bei einem weiteren Versuch wurden zwei Stückchen des Zirkons Nr. 1 über sechs Stunden auf  $1500^\circ$  erhitzt. Die Dichte war jetzt auf 4,70 gestiegen, hatte also den Höchstwert erreicht; eine Drehkristallaufnahme ergab das Bild eines vollkristallinen Zirkons. Die Lamellen waren jedoch erhalten geblieben. Eine polarisationsmikroskopische Untersuchung war allerdings wegen der starken Trübung nicht mehr möglich.

Das Bestehenbleiben der Lamellen ist natürlich vom Standpunkt unserer Auffassung der Lamellennatur schwer zu deuten. Wir glauben trotzdem an dieser Auffassung festhalten zu müssen. Man kann sich vielleicht vorstellen, daß die stärker isotropisierten Lamellen, die sich bei der Erhitzung stärker kontrahieren müssen, in einem stark gespannten Zustand verbleiben, während die anderen in ihrer Ebene zusammengedrückt werden. Dadurch könnten auch optische Dichteunterschiede bedingt sein. Ob dies ausreicht, um eine Sichtbarkeit der Lamellen hervorzurufen, ist schwer zu übersehen. Da die Trübung der Stückchen eine nähere Untersuchung unmöglich machte, bleibt hier eine Unklarheit bestehen.

### Untersuchung der Radioaktivität.

Von Weigel sind Zirkone mit zonarem Aufbau in der Weise untersucht worden, daß die Zirkone mit einer glatten Schnittfläche für einige Wochen auf eine photographische Platte gelegt wurden. Dabei erwies sich, daß die Kristalle aus Schichten mit sehr verschieden starker Radioaktivität aufgebaut waren. Der Kristall hat also während seines Wachstums verschieden große Mengen von Uran und Thor aufgenommen. Wir vermuten, daß die Lamellen nichts anderes sind, als sehr feine derartige Wachstumszonen. Der schichtweise Wechsel in der Radioaktivität bedingt dann bei genügendem Alter des Minerals eine lamellare Isotropisierung. Unter den nach Weigel jüngeren Zirkonen von Mogok haben sich nach diesem keine Lamellenzirkone gefunden, wie auch überhaupt eine Isotropisierung auch bei starker Radioaktivität nicht vorhanden war.

Wir haben auch unsere Zirkone auf ihre Radioaktivität untersucht. Wir preßten sie dazu an einen feinkörnigen photographischen Film an. Sie erwiesen sich dabei als radioaktiv, doch war auf dem Film eine Struktur nicht sichtbar, wohl wegen der Feinheit der Lamellen.

### Die Farbänderung beim Erhitzen.

Wegen des Interesses, daß den Farberscheinungen des Zirkons als Edelsteinmineral entgegengebracht wird, wurde die auffallende Rotverfärbung des grünen Zirkons Nr. 1 beim Erhitzen näher untersucht.

In einer von W. F. Eppler (10) aufgestellten Tabelle sind nur Verfärbungen grüner Zirkone in blaß-gelb oder -blau beschrieben, wie sie auch hier bei früheren Untersuchungen (Tab. III in 3) gefunden wurden. Auch W. G. Simon (11) nennt keine Rotverfärbung grüner Zirkone, führt aber Verfärbungen blauer Zirkone nach gelb, braun oder braunrot an. Dies tritt nach seinen Beobachtungen beim Erhitzen in oxydierender Atmosphäre ein, was auch bei uns der Fall war, da wir im offenen Rohr im Molybdändrahtofen erhitzen. Im Gegensatz zu den braunroten Zirkonen von Mongka und anderen Fundorten (2) konnte dieser Zirkon durch Sonnenlicht nicht mehr entfärbt werden.

Der Vergleich der Stücke mit der Raddeschen Farbskala ergab für die rotverfärbten Stücke auf heller Unterlage als mittleren Farbton 2 m. Die Farbe schwankte zwischen 3 n bei den dünnsten und 1 l bei den dicksten Stücken. Nach der Ostwaldschen Farbtonleiter entspricht dies den Stufen 17 nc bis 21 pe.

Nach dem Erhitzen auf 1500° waren die Stückchen noch ein wenig tiefer rot, in ihren randlichen Partien jedoch milchig weiß geworden. Diese milchige Trübung ist offenbar der erste Übergang in die Phase

des »totgebrannten« ehemals roten Zirkons, wie ihn z. B. Chudoba (4) beschrieben hat.

### Ergebnisse.

Wir sind demnach zu der Ansicht gekommen, daß die Lamellen aus Schichten bestehen, die verschieden stark isotropisiert sind, und zwar infolge eines verschieden starken Einbaues an radioaktiver Substanz. Für diese Auffassung spricht: 1. Die Unmöglichkeit einer Zwillingsbildung nach der Symmetrieebene (100) der häufigsten Lamellenlage. Zwillinge sind beim Zirkon vor allem nach (112) und (101) beobachtet worden. 2. Die Unschärfe der Lamellengrenzen. 3. Das polarisationsmikroskopische Verhalten. 4. Das Vorkommen mehrerer Lamellenlagen in einem Zirkon, wobei ihre Anordnung Wachstumsflächen entspricht. 5. Der Umstand, daß die häufigsten Lamellenlagen den häufigsten Wachstumsflächen entsprechen, wie dies aus der Zusammenstellung in der Tab. II hervorgeht. 6. Die Möglichkeit, die von Weigel beobachteten Zonen verschieden starker Radioaktivität als sehr breite Lamellen aufzufassen. 7. Die von Weigel beobachteten Absonderungsflächen an einigen Lamellengrenzen, die auf Spannungen hinweisen.

Tabelle II.

Kristallflächen von Ceylon-Zirkonen nach abnehmender Häufigkeit geordnet		Als Lamellen von uns beob. (Nach Tab. I)	Als Lamellen und Zonen von Weigel beob.
Röntg. Ind.	Min. Ind.		
(100)	(110)	12mal	»sehr häufig«
(101)	(111)	8mal	»häufig«
(110)	(100)	(2mal?)	—
(211)	(311)	1mal	—
(301)	(331)	—	—
(201)	(221)	1mal	—
(001)	(001)	(2mal?)	—

Gegen die genannte Auffassung spricht das Nichtverschwinden der Lamellen beim Erhitzen der Zirkone, doch wird hierfür eine spezielle Erklärung gesucht werden müssen. — Die unter 7 genannten Absonderungsflächen beschreibt Weigel als eine Scharung kleiner schwach gekrümmter Sprünge, die bei starker Vergrößerung an der Grenze zweier Lamellen sichtbar sind. Bei unseren Lamellenzirkonen waren solche Absonderungsflächen nicht sichtbar, sie sind also nur manchmal Begleiter der Lamellen.



Wir sind Herrn Prof. Dr. K. Chudoba für seine Mithilfe, insbesondere bei den mikroskopischen Untersuchungen, zu Dank verpflichtet. Wir danken ferner der Deutschen Forschungsgemeinschaft, die durch ein Stipendium und durch einen Forschungskredit die Durchführung der Arbeit ermöglichte.

### Zusammenfassung.

Es wird durch Untersuchungen an Lamellenzirkonen nachgewiesen, daß es sich nicht um Zwillingslamellen handelt, sondern um Schichten aus verschiedenen stark isotropisiertem Zirkon. Es ist anzunehmen, daß diese Unterschiede in der Isotropisierung durch zeitlich verschieden starken Einbau von radioaktiver Substanz in den Wachstumsflächen des Zirkons zustande kommen.

### Schrifttum.

1. K. Chudoba, Die Licht- und Doppelbrechung der  $\alpha$ -Zirkone. Zbl. Mineral., Abt. A. (1935) 362—67.
2. K. Chudoba und T. Dreisch, Farbänderung und Absorption des Zirkons von Mongka, Hinterindien. Zbl. Mineral., Abt. A. (1936) 65—79.
3. K. Chudoba und M. v. Stackelberg, Dichte und Struktur des Zirkons. Z. Kristallogr. **95** (1936) 230—46.
4. K. Chudoba, Isotropisierung und Rekristallisation im Zirkon. Fortschr. d. Min. **22** (1937) 32—35.
5. M. v. Stackelberg und K. Chudoba, Dichte und Struktur des Zirkons. II. Z. Kristallogr. **97** (1937) 252—62.
6. A. Bauer, Untersuchungen zur Kenntnis der spezifisch leichten Zirkone. Neues Jb. Mineral. BbD. **75** (1939) 159—204.
7. J. Lietz, Beitrag zur Frage der Zirkone niedriger Dichte. Z. Kristallogr. **98** (1938) 201—40.
8. O. Weigel, Zirkone von Mogok und Ceylon. Univ.-Verlag R. Noske, Leipzig 1938, 37 S.
9. H. Gause, Optisches und thermooptisches Verhalten der Zirkone. Dissert. Hamburg 1936.
10. W. F. Eppler, Das Geheimnis des Zirkons. D. Goldschm.-Ztg. **39** (1936) 531—34.
11. W. G. Simon, Absorption, Dispersion und Farbänderung des Zirkons. Neues Jb. Mineral. BbD **61** (1930) 165—226.

Eingegangen am 18. Oktober 1939.

---

# Über die Orientierung von Oxydationsschichten auf Zinkblendekristallen.

Von H. Seifert, Berlin.

1. Vorsichtige Oxydation von Zinkblende an der Luft (unter Erhitzen bis zur Rotglut) führt zu Oberflächenschichten von  $ZnO$ , die nach Untersuchungen mit Hilfe von Elektroneninterferenzen durch G. Aminoff und B. Broomé (1) regelmäßig zum Ausgangsgitter orientiert sind ähnlich denen, die auch bei der oberflächlichen Oxydation von Metallen erwartet und in vielen Fällen in den letzten Jahren gefunden wurden. Die Art der Orientierung ist aus mehreren Gründen von Interesse.

Die genannten Untersuchungen ergaben, wie die schematische Fig. 1b (nach Aminoff und Broomé) zeigen soll, daß immer die  $c$ -Achsen von  $ZnO$  genau oder angenähert parallel einer Tetraederflächen-normale von  $ZnS$  und die  $a$ -Richtung von  $ZnO$  stets genau parallel einer

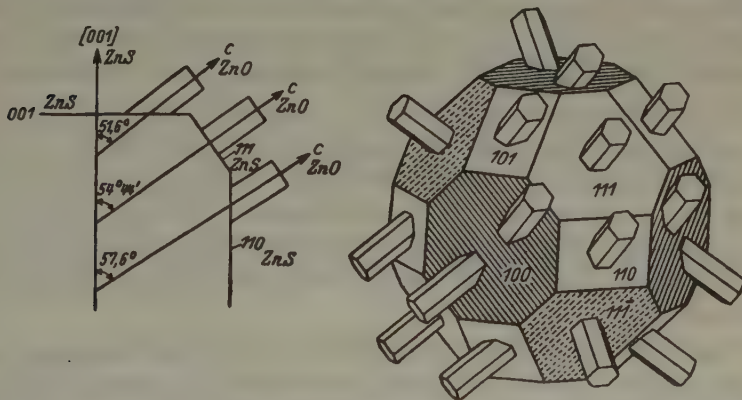


Fig. 1a (rechts): Beobachtete Stellungen der  $ZnO$ -Struktur zum Zinkblendekristall (nach Aminoff u. Broomé), schematisch.

Fig. 1b (links): Deren systematische Abweichungen in  $c'$  von der Parallelität zur Tetraedernormalen.

Richtung  $[110]$  von  $ZnS$  liegen. Dabei ist die Zahl der Stellungen der gebildeten  $ZnO$ -Bereiche auf jeder Fläche eines Zinkblendekristalls die von deren Symmetrie geforderte. Gittergeometrisch ließ sich die Orientierung leicht und plausibel deuten, wenn man annahm, daß bei dieser von außen nach innen fortschreitenden Oxydation die  $S$ -Atome der Zinkblende durch die  $O$  ersetzt werden und somit unter Erhaltung

der Ligandentetraeder der Zinkatome die Zinkblendestruktur in die des Zinkoxyds vom Wurtzittypus übergeht, was angesichts der Gitterdaten [für  $ZnO$  nach C. W. Bunn (2)]

$$d_{110} = 3,83 \text{ \AA} \quad a_0 = 3,243 \text{ \AA (röntg.)} \\ 3,30 \text{ \AA (elektronenopt.)}$$

eine Verkleinerung von etwa 16% in den Abständen Zink-Ligand erfordert.

Wiewohl die Flächensymmetrie der aktiven Grenzflächen nicht mehr verlangt, sahen Aminoff und Broomé doch, da nach ihrer Annahme »die vier Vektoren  $Zn \rightarrow O$  in dem tetraedrischen Keim gleichwertig« sind, die Beobachtungen nicht als vollständig gittergeometrisch gedeutet an: Es blieb ihnen unklar, warum diese Vektoren tatsächlich nicht physikalisch gleichwertig funktionieren. Es wird sich im folgenden zeigen, daß dies ein Trugschluß ist.

Es blieb ferner eine belangreiche Beobachtungstatsache ungedeutet, daß nämlich die Orientierung des  $ZnO$  je nach der vorgegebenen Grenzfläche von  $ZnS$  eine trotz eines größeren Schwankungsintervalls doch zweifellos reelle und systematische Abweichung aufweist (Fig. 1a nach Aminoff und Broomé mit den entsprechenden Winkeldaten). Hierzu soll insbesondere im folgenden Stellung genommen werden.

2. Über die verständliche Orientierung von  $ZnO$  zu  $ZnS$  auf den Tetraederflächen und über die Überlegungen der genannten Forscher hierzu, die von den analogen Ligandentetraedern beider Strukturen ausgehen, ist nichts nachzutragen. Eine zeichnerische Darstellung der Grenzflächen in ihrer atomistischen Struktur nach Art der nachfolgenden erübrigt sich völlig.

Eines verdient jedoch noch angemerkt zu werden. Die Strukturanalyse erlaubte bisher nicht zu unterscheiden zwischen den zwei möglichen Stellungen der  $ZnX_4$ -Tetraeder in bezug auf die positive bzw. negative Tetraederfläche der Kristalle von  $ZnS$  wie in bezug auf die Enden der polaren Achse von  $ZnO$ . Nicht unwichtig scheint nun der experimentelle Befund, daß die Orientierung des Oxyds auf der positiven (111)-Fläche von  $ZnS$  »weniger sicher«, d. h. doch wohl zwar reproduzierbar, jedoch mit viel stärkerer Streuung verbunden ist. Aminoff und Broomé hatten dabei bei den von ihnen verwendeten Kristallen vom Binnental (Wallis) diejenigen Tetraederflächen »willkürlich« als positive bezeichnet (vgl. auch Fig. 1a), bei denen angrenzende Würfelflächen der Kombinationskante parallel deutlich gestreift waren. Es ist dies in Übereinstimmung mit der Festsetzung des Mineralogen.

Wir nehmen heute mit D. Coster, K. S. Knol und J. A. Prins (3) auf Grund von röntgenographischen Befunden mit Frequenzen dicht unter- und oberhalb der  $Zn$ -Absorptionskante sowie von piezoelektrischen Befunden an, daß diese positive Fläche mit  $S$ -Atomen besetzt ist [vgl. Fig. 2 nach (4)]; wir erinnern zugleich an die Ergebnisse von P. A. Thiessen und K. Molière (4), denen zufolge bei Elektronenbeugung die polaren Flächen  $(111)$  und  $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$  außerhalb der Fehlergrenzen der Methode Unterschiede zeigen für das scheinbare innere Potential in den niederen Reflexionsordnungen, so daß sie auch danach wiederum von einander zu unterscheiden sind — die positive Fläche hat durchweg die höheren Potentialwerte.

Man hat demnach insgesamt festzustellen, daß die entstehende Oxydschicht stärker fehlorientiert, lockerer dort ist, wo die Zentralatome  $Zn$  der ersten Schicht durch  $S$ -Atome zunächst nach außen abgeschirmt sind (Fig. 2). Indem die Oxydation von außen nach innen fortschreitet, scheint es wohl plausibel, sich vorzustellen, daß die äußerste  $S$ -Schicht auf  $(111)$  gar keine Rolle spielt, einfach abgeröstet wird, worauf für die Oxydation einer merklichen Grenzschicht, d. h. für den

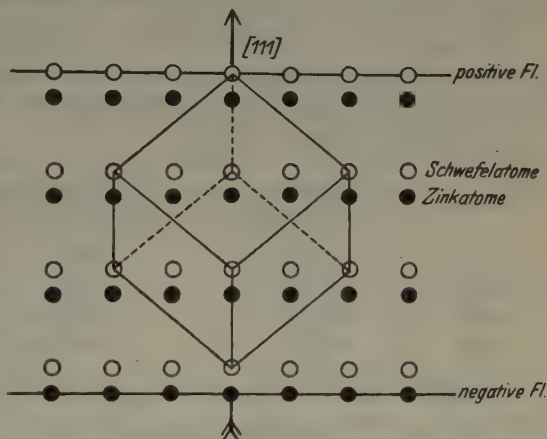


Fig. 2. Projektion der Zinkblendestruktur auf  $(11\bar{2})$  aus Thiessen-Molière (4).

Stellenersatz  $S-O$ , die erste  $Zn$ -Schicht erheblich gelockert werden muß. Dies ist an der entgegengesetzten Grenzfläche nicht in dem Maße der Fall, zumal hier die zu ersetzenden Atome nicht senkrecht unter den hindern den der ersten  $Zn$ -Schicht, sondern auf Lücke liegen. Auch die Berücksichtigung von Störungen im Gitterbau wirkt nur in der angedeuteten Richtung.

3. Betrachten wir nunmehr den Oxydationsvorgang auf den anderen Flächen. Da die bisher angewendete einfache Vorstellung von dem tetraedrischen Keim des Oxyds mit seinen nach allen Richtungen gleichwertigen Vektoren Zink—Nichtmetallatom nicht sämtliche Beob-



achtungen erklären kann, suchen wir einen anderen Ausgangspunkt der Überlegungen und entnehmen ihn der dynamischen Theorie der regelmäßigen Verwachsungen, die an einigen Beispielen bereits erprobt wurde (5). Denn mit dieser Theorie, die die Bedeutung der Feinstruktur der Grenzflächen für die Wachstumskinetik regelmäßiger Verwachsungen herausstellt, läßt sich die allgemeine Erfahrung vollständig in Einklang bringen, daß, wenn zwei Kristallarten auf mehreren Flächenarten sich gegenseitig regelmäßig orientieren, es dann zu mehreren ähnlichen, jedoch nicht völlig identischen Stellungen der einen Struktur in bezug auf die andere kommt.

Welche Grenzflächenkonfiguration findet man denn nun vor, und wie verläuft auf Grund des dadurch bedingten Kraftfeldes Keimbildung und Wachstum der Oxydschicht?

Wir gehen nun praktisch hier so vor, daß wir die experimentell als reell erwiesenen Orientierungsunterschiede zugrunde legen und ganz formal kristallonomisch eine Begründung dafür suchen. Man findet sie in den folgenden Daten. Es ist

für	bei ZnO $\varphi = (0001) : (h0\bar{h}l)$	bei ZnS $\varphi' = (111) : (001)$ bzw. $(110)$	$\Delta\varphi = \varphi - \varphi'$
1013	$31^\circ 39\frac{1}{2}'$	$35^\circ 16'$	$-3^\circ 36\frac{1}{2}'$
2025	$36^\circ 30'$	$35^\circ 16'$	$+1^\circ 14'$
2023	$50^\circ 59'$	$54^\circ 44'$	$-3^\circ 45'$
4045	$55^\circ 57'$	$54^\circ 44'$	$+1^\circ 13'$

Aminoff und Broomé geben experimentell (vgl. Fig. 1b)

$$\text{für } (110)_{\text{ZnS}} \Delta\varphi = -2^\circ 52' \pm 1^\circ,$$

$$\text{für } (001)_{\text{ZnS}} \Delta\varphi = -3^\circ 8' \pm 1^\circ.$$

Alle weiteren Überlegungen und Rechnungen müßten sich dann im Sinne der Theorie auf die Flächen (1013) und (2023) des Zinkoxyds beziehen. Wir prüfen demnach m. a. W. die Arbeitshypothese, daß zwei dem Tetraedergesetz sehr ähnliche Verwachsungsgesetze

$$(10\bar{1}3) // (110), \quad a // d_{[110]}$$

$$(20\bar{2}3) // (001), \quad a // d_{[110]}$$

durch das verschiedenartige Kraftfeld der betreffenden Grenzflächen bedingt sind.

In der nun schon bewährten Weise untersuchen wir die Struktur einer dünnen  $\Delta$ -Grenzschicht, d. i. derjenigen Schichtdicke

//(110) und //(001) (in Projektion auf die Grenzfläche), deren Atome noch einen merklichen Beitrag zur Anlagerungsenergie der Wachstumsörter an der Grenzfläche liefern. Anschaulich wird deren Zahl und Art gegeben durch die Kugelpackungsdarstellung mit Atomradien (in den Projektionsfiguren richtet sich die Stärke der gezeichneten Kugeln nach der Tiefenlage in der  $A$ -Schicht). In erster Näherung hat man — es ist eine durchaus qualitative, dennoch zunächst völlig ausreichende Methode, ohne daß wir das Kraftgesetz genau zu kennen brauchten — alle diejenigen Atome zu berücksichtigen, die noch mit unbedeckten Anteilen sichtbar, also nicht völlig abgeschirmt sind. Hiernach wird ein anschaulicher Vergleich der Feldwirkung der jeweiligen Grenzflächen ermöglicht; es läßt sich ablesen, ob unter Berücksichtigung der bisher nur empirisch ermittelten Toleranzintervalle ein Fortwachsen einer Struktur »mit anderen Mitteln« möglich erscheint oder nicht.

In den Fig. 3 und 4 ist dies für die Grenzflächen  $(110)_{ZnS}$  und  $(10\bar{1}3)_{ZnO}$ -Nullnivo eine  $S(O)$ -Ebene — durchgeführt. Man sieht dabei in Fig. 3 in Richtung  $[\bar{1}10]$  auf die Grenzfläche [oder, wegen der Spiegelebene, auch in Richtung  $[110]$  auf  $(\bar{1}\bar{1}0)$ !], ebenso in Fig. 4 von außen

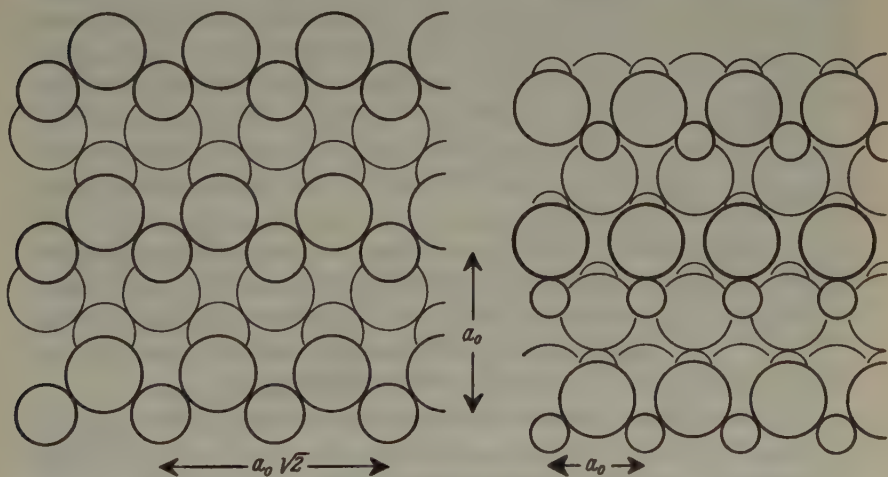


Fig. 3 (links). Struktur einer Grenzfläche  $(110)$  von  $ZnS$ . (Gezeichnet ist eine  $A$ -Schicht von der Dicke  $\frac{1}{2}d_{(110)} = a_0/4\sqrt{2} = 1,915 \text{ \AA}$ ; die großen Kugeln stellen die Metall-, die kleinen die Nichtmetallatome dar.)

Fig. 4 (rechts). Struktur einer Grenzfläche  $(10\bar{1}3)$  von  $ZnO$ . (Gezeichnet ist eine Schicht von der Dicke  $1,90 \text{ \AA}$ , d. i. mehr als  $\varrho = 1$ , der Dicke zwischen Schichten identischer Atome.)

auf (10 $\bar{1}$ 3), also in die Struktur des  $ZnO$  hinein, wobei die Aufstellung gewählt ist

$$\begin{array}{l} O \quad [000] \left[ \frac{2}{3} \frac{1}{3} \frac{1}{2} \right], \\ Zn \left[ \frac{2}{3} \frac{1}{3} \frac{1}{3} \right] [00\frac{5}{3}]. \end{array}$$

Man erkennt leicht, daß Analogien vorhanden sind, eng genug, um gegenseitige Orientierung beider Strukturen verständlich zu machen. Aber mehr, man ist fast überrascht, auch hier wiederum keine flächenhafte Netzmaschenanalogie vorzufinden, sondern nur eine solche nach mehr oder weniger unsymmetrischen Flächenstreifen molekularer Breite, die aus Ketten aneinandergereihter Tetraeder bestehen, analog den früher an Ionengittern aufgefundenen Zickzackketten polarer Ionen. Bei  $ZnS$  erfüllen diese Streifen an sich lückenlos die Fläche; bei  $ZnO$  jedoch wiederholen sie sich erst in größerem Abstand, dazwischen liegen andere nicht analoge. Es ist also im Grunde auch hier eine eindimensionale Struktur analogie, die bei dem Oxydationsvorgang keiminduzierend wirkt und die gebildeten »eindimensionalen« Keime dieser besonderen Prägung dann sich weiter auswachsen läßt<sup>1)</sup>.

Man braucht sich nur noch das  $ZnS$ -Gitter an der Grenzfläche gespiegelt zu denken und dann beide Flächen aufeinanderzuklappen, um den Verwachsungsmechanismus im Modell dargestellt zu haben und das von Aminoff und Broomé gerade gezeichnete Ergebnis (Fig. 1) zu erhalten. Die  $c$ -Achse von  $ZnO$  weist auf (110) gegen die positive Tetraederfläche hin, wobei es mangels entsprechender Daten weiter offen bleibt, welches Ende der hemimorphen Hauptachse nach außen und welches nach innen weist.

Die Anordnung der beteiligten Atome in den strukturanalogen Streifen und deren Symmetrie läßt ferner erkennen, daß auch nur **eine** Art der Aufwachsung möglich ist. Es kann dem Leser überlassen bleiben, dies leicht dadurch nachzuprüfen, daß er die eine Figur um 180° gedreht und dann auf die andere gelegt denkt.

Das Experiment lehrte eine größere Streuung in der Orientierung des Oxyds. Auch dies kann aus dem strukturellen Befund wohl gedeutet werden. Indem jeder Streifen parallel  $d$  in (110) von

1) Die wachstumsgenetische Bedeutung dieses unseres Strukturelements ist erwiesen durch die spezielle Morphologie des Rotzinkerzes, bei dem die Zonen  $[0001^{\wedge}h0h1]$  herrschend sind und neben den Hauptformen  $\{0001\}$ ,  $\{40\bar{1}0\}$  eine Anzahl von Pyramiden, voran die hier interessierenden Formen  $\{10\bar{1}3\}$  usw., als Wachstumsflächen auftreten.

$ZnS$  der gleichen Umlagerungswirkung in einen solchen von  $ZnO$  fähig ist, können auch einmal nicht aneinanderpassende Streifen nebeneinander zur Ausbildung; es kommt zur Stoßstellenausbildung, u. U. in molekularen Dimensionen. Dies summiert sich wohl zu makroskopischen Orientierungsstörungen. Auch wirkt die in der Zeichnung schon durch die Höhendifferenzen markierte Anlage der Tetraederketten wohl etwas ablenkend auf die Stellung nach dem idealen Gesetz, verstärkt durch die quantitativ aber nicht abschätzbaren Einflüsse der Nachbarstreifen. Wahrscheinlich kommt dieses den Zeichnungen zugrunde gelegte Gesetz aber überhaupt nicht genau zustande. Vielleicht hätte dem schon in unserer schematischen Betrachtung nach der Fig. 3 durch eine kleine Kippung, indem etwa eine irrationale Grenzebene durch die Zinkatome gelegt wurde, Rechnung getragen und damit eine größere Angleichung von Theorie und Experiment erzielt werden können. Es hat jedoch angesichts der experimentell erhaltenen Schwankungen zur Zeit keinen Zweck, diese quantitativ nicht erfaßbaren Abweichungen weiter zu diskutieren.

Jedenfalls dürfte das folgende gezeigt sein: Auch bei dieser nach innen fortschreitenden Oxydation an der Oberfläche von Zinkblende ist es die spezifische Struktur der Grenzfläche, die die Orientierung des neuen Gitters zum alten bestimmt. Weil die längs  $[110]$  aufgereihten Ketten von Tetraedern  $[ZnS_4]$ , in die, strukturell und genetisch, die  $(110)$ -Fläche von  $ZnS$  aufgeteilt vorgestellt werden kann, ihr strukturelles Analogon in einem entsprechenden eindimensionalen Strukturelement in  $(10\bar{1}3)$  der  $ZnO$ -Struktur parallel  $a$  finden, erscheint die entstandene Oxydationsschicht parallel jener Grenzfläche mit  $(10\bar{1}3)$  angelagert, mit einer Strukturfläche (siehe Fig. 4), in der dieses Element nur in Abständen lückenhaft wiederkehrende Streifen molekularer Breite ausmacht. Deshalb muß auch hier im Sinne früherer Darlegungen der Vorgang der Keimbildung folgerichtig als ein eindimensionaler bezeichnet werden.

So erklärt sich die Abweichung von einem Idealgesetz der Verwachsung, das Aminoff und Broomé erwarteten und nur auf  $(111)$  experimentell wirklich fanden. Den Sinn der Abweichung gibt die Theorie richtig. Zahlenmäßig liegt ihr Wert innerhalb des experimentellen Schwankungsintervalles. Die Schwankungen können verursacht sein durch Realkristallbau und durch die für die Oxydation notwendige Auflockerung der Grenzschicht; sie können jedoch auch theoretisch unter der Annahme idealen Kristallbaus aus der eindimensionalen Keiminduktion nach Obigem verstanden werden, so daß



überhaupt nur ein angenähertes Orientierungsgesetz  $(10\bar{1}3)_{ZnO} \sim // (110)_{ZnS}$  zu formulieren wäre. Doch bleiben die Zinkatom-Reihen in den impfen Tetraederkettenstreifen streng erhalten. Die Einmaligkeit der

Stellung der Oxydschicht auf  $(110)$  läßt sich aus dem Charakter der Strukturfläche  $(10\bar{1}3)$  ableiten.

Die Untersuchung der Umwandlung einer Grenzschicht  $(001)$  von  $ZnS$  in  $ZnO$  hat gezeigt, daß hier in der Tat ganz anlogie Verhältnisse vorliegen. Doch ergab sich in der Theorie eine bessere Angleichung für  $(40\bar{4}5)$  von  $ZnO$  an  $(001)$  von  $ZnS$  statt der auf Grund der experimentellen Angaben zunächst angesetzten Stellung  $(20\bar{2}3)$ . Jene Stellung ist insofern ausgezeichnet, als man da zwei unmittelbar benachbarte  $Zn$ -Atomreihen in etwa gleichem Nivo vorfindet wie bei  $ZnS$ , desgleichen deren nächste zwei etwas tiefer gelegene  $O$ -Nachbaratome zugehöriger Tetraederketten. Die wie die vorhergehenden zu deutenden Fig. 5 und 6 lassen dies erkennen und die so entstehenden strukturanalogen Streifen gut heraustreten. Überhaupt erscheint die  $\Delta$ -Schicht einer jeden Grenzfläche  $(40\bar{4}5)$ , wie lehrhaft ein Schnitt durch die Zinkoxydstruktur nach  $(1\bar{2}10)$  zeigt (Fig. 7) —  $(1\bar{2}10)$  kann mit  $(1\bar{1}0)$  des  $ZnS$  nach der

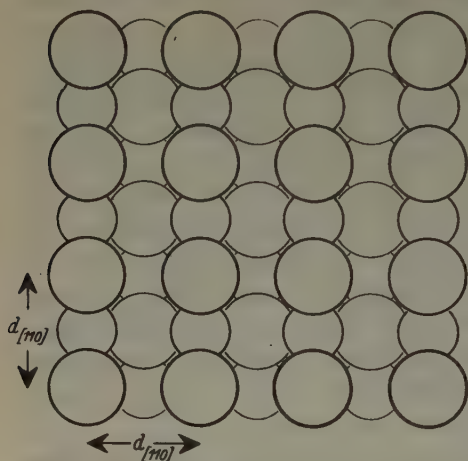


Fig. 5.

Struktur einer Grenzfläche  $(001)$  von  $ZnS$ ; Schichtdicke  $\frac{2}{3}a_0$ .

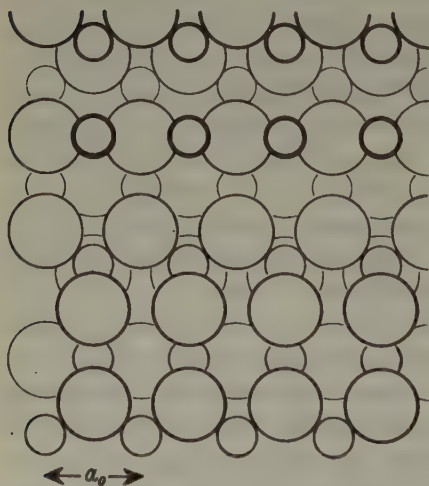


Fig. 6.

Struktur einer Grenzfläche  $(40\bar{4}5)$  von  $ZnO$ . (Die Schichtdicke ist hier erheblich größer als  $\varrho = 1$ .)

Fig. 3 verglichen werden! — nur aufgebaut aus in wenig verschiedenem Nivo gelegenen derartigen Streifen, nachbarlich gegeneinander versetzt um je  $\frac{1}{2}a_0$ .

Eine Drehung um das Lot der Fläche (40 $\bar{4}$ 5) lehrt ferner (Fig. 6), daß in anbetracht der Symmetrie des gitteranalogen Streifens tatsächlich zwei Orientierungen des umgewandelten Gitters zum

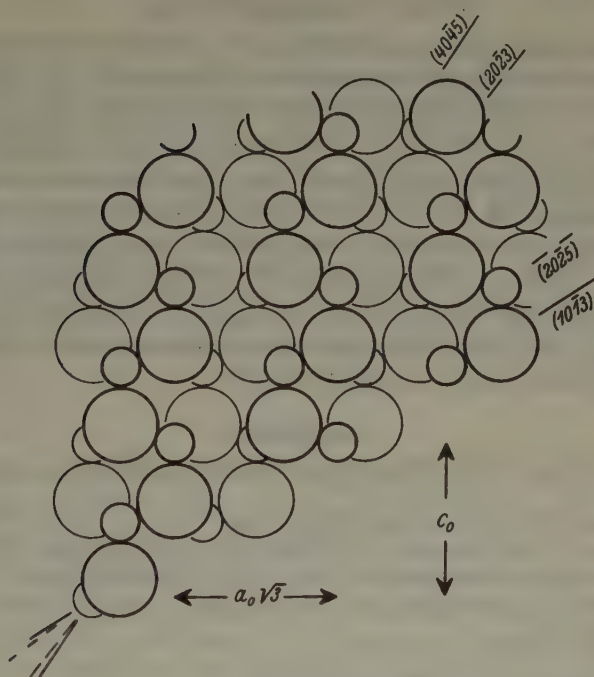


Fig. 7. Schnitt durch die Zinkoxydstruktur nach  $(\bar{1}2\bar{1}0) \perp (h0\bar{h}l)$ . (Die Zn- (große Kugeln) und die O-Atome (kleine Kugeln) liegen je im Nivo  $O$  und  $\frac{1}{2}d_{\bar{1}2\bar{1}0}$  ( $d = a_0$ ).

alten möglich sein müssen, wie man es aus der Makrosymmetrie der induzierenden Fläche auch geschlossen hätte und im Experiment tatsächlich fand.

Die Gründe für die experimentell gefundene Kippung mehr nach (20 $\bar{2}$ 3) hin sind bei einer qualitativen Betrachtungsweise nicht klar auszumachen<sup>1)</sup>. Man könnte vom Standpunkt des ZnO-

1) Bezeichnenderweise scheint auch unter den in der früheren Anmerkung genannten Wachstumsformen  $\{h0\bar{h}l\}$  des Rotzinkerzes  $\{40\bar{4}5\}$  den anderen nachgeordnet zu sein!

Gitters aus auf das stark unsymmetrische Feld in der Umgebung unseres fraglichen Gitterstreifens aufmerksam machen und daraus wenigstens den Sinn der Kippung begreiflich machen; doch ist ja gerade das hochsymmetrische Feld der  $ZnS$ -Grenzfläche das induzierende. Schwankungen wären grundsätzlich wie bei dem vorigen Grenzflächenpaar zu erklären.

### Schluß. Zusammenfassung.

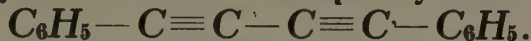
Bei der oberflächlichen Oxydation von Zinkblende erfolgt eine gesetzmäßige Orientierung der gebildeten Oxydschicht. Sie wurde von G. Aminoff und B. Broomé mittels Elektronenbeugung im großen und ganzen ermittelt, doch blieb eine Reihe von Fragen gittergeometrisch unbeantwortet. Durch eine neue Diskussion der Grenzflächenvorgänge auf struktureller Grundlage wurden diese einer endgültigen Lösung zugeführt. Die Feinstruktur der beteiligten Grenzflächen gestattet es abzulesen, warum nur eine beschränkte Zahl von Stellungen des neuen Gitters auftritt; ebenso kann die experimentell gefundene Abweichung der Orientierung von einem angenommenen Idealgesetz der Verwachsung dadurch erklärt werden.

### Schrifttum.

1. G. Aminoff u. B. Broomé, K. Svensk. Vetenskapsakad. Handl. (3) **16**, Nr. 7, 1938.
2. C. W. Bunn, Proc. Phys. Soc. **47** (1935) 835.
3. D. Coster, K. S. Knol u. J. A. Prins, Z. Physik **63** (1930) 345.
4. P. A. Thiessen u. K. Molière, Ann. Physik (5) **84** (1939) 449.
5. H. Seifert, Z. Kristallogr. (A) **96** (1937) 111; Fortschr. Min. usw. **23**, CLIV, 1938 usw.

Eingegangen am 15. Dezember 1939.

# The Crystal Structure of Diphenyldiacetylene<sup>1)</sup>.



By E. H. Wiebenga, at the time Geneva<sup>2)</sup>.

## Summary.

The crystal structure of 1,4 diphenylbutadiene 1,3 (diphenyldiacetylene) has been investigated by X-ray analysis. Space group  $C_{2h}^2$  ( $P 2_1/c$ ), 2 molecules per unit cell. By the method of trial and error, followed by a Fourier analysis of the projection along the  $b$ -axis, the arrangement of the molecules in the crystal and the shape and dimensions of the molecule has been fully determined. The molecule has a centre of symmetry and is plane, the four carbon atoms of the diacetylene chain are collinear with the para carbon atoms of the benzene rings. The lengths of the "triple" bonds are found to be 1.18 Å ( $\pm 0.03$  Å), those of the bonds between phenyl group and diacetylene chain 1.44 Å ( $\pm 0.03$  Å) and that of the bond in the middle of the molecule 1.39 Å ( $\pm 0.03$  Å). As it is not unlikely that with a triple bond the maxima of the average electron density are somewhat inward displaced<sup>3)</sup>, the distances of the atomic nuclei may be somewhat larger than 1.18 Å, respectively a little smaller than 1.44 and 1.39 Å.

## Introduction.

The first determination of the length of a triple bond by X-ray analysis was carried out by Robertson and Woodward in their investigation of the structure of tolane  $\text{C}_6\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5$ <sup>3)</sup>.

They showed that the triple bond has a great influence on the length of the neighbouring "single" bonds. It seems interesting to know the influence of two triple bonds on an interjacent single bond and on the other hand the influence of neighbouring single bonds on the length of a triple bond. A compound, containing two conjugated triple bonds, and suitable for X-ray analysis because of its small volatility and its well developed crystals, is diphenyldiacetylene. First the X-ray analysis will be discussed in detail, then a discussion of the results will follow.

## Material.

The diphenyldiacetylene used in the present investigation was prepared after Straus, Lieb. Ann. **342** (1905) 224<sup>4)</sup>. It crystallizes very

1) A preliminary account was given in Nature **143** (1939) 980.

2) Present adress: van'tHoff Laboratory, University, Utrecht (Holland).

3) Robertson and Woodward, Proc. Roy. Soc. London [A] **164** (1938) 436.

4) I am indebted to Mr. Jacob for preparing the substance and for putting some of it at my disposal.



well from acetic acid in nearly colourless monoclinic needles or prisms, which can be obtained in dimensions of some mm. *M.* p. 87°

### X-ray diagrams.

A rotation photograph with the prism axis as axis of rotation gives a period of 6.04 Å in the direction of this (*b*)-axis, a Laue photograph normal to the *b*-axis shows a plane of symmetry (010).

The angle between the *a*- and *c*-axis is found to be 105° by means of a Weissenberg diagram of the zone [010].

This diagram gives for the periods in the *a*- and *c*-direction 6.61 and 7.46 Å respectively. These results have been checked by rotation diagrams about the *a*- and *c*-axis. The first shows a period of 6.61 Å in the direction of the rotation axis, the second shows that the *c*-axis has to be doubled. Finally Weissenberg diagrams have been prepared of the three principal zones with different times of exposure so as to enable a correct estimation of the intensities.

### Cell dimensions.

The cell dimensions are thus

$$a = 6.61 \text{ Å } (\pm 0.02)$$

$$b = 6.04 \text{ Å } (\pm 0.02) \quad \beta = 105^\circ \quad a:b:c = 1.095:1.000:2.474.$$

$$c = 14.92 \text{ Å } (\pm 0.04)$$

The generally occurring faces of the [010] zone are (102), ( $\bar{1}$ 02) and (004). Optical goniometric measurement gave  $a:c = 1.095:2.464$  (with  $\beta = 105^\circ$ ). I am indebted to Mrs. Dr K. Lonsdale, who measured the magnetic anisotropy of some crystals, for goniometric data. She found that the other occurring faces are (013), (012) and (011), and that the crystals have a well marked cleavage parallel to (004).

With 2 molecules per cell the calculated density is

$$\frac{2 \cdot 202}{6.03 \cdot 10^{23} \cdot 6.04 \cdot 6.61 \cdot 14.92 \cdot 10^{-24} \cdot \sin 105^\circ} = 1.163.$$

By floating the crystal in a solution of  $KHgJ_3$  in water (Toulets liquid), a density of 1.16 was found.

### Space group.

All general reflexions  $hkl$  are observed,  $h0l$  only with  $l = 2n$  and  $0k0$  with  $k = 2n$ . The space group  $C_{2h}^5$  ( $P 2_1/c$ ) has been assumed, being

that space group which accounts automatically for the extinctions. In  $C_{2h}^6$  there are four equivalent sets of two fold positions

$$000, 0\frac{1}{2}\frac{1}{2}; \frac{1}{2}00, \frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}; 00\frac{1}{2}, 0\frac{1}{2}0; \frac{1}{2}0\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\frac{1}{2}0,$$

which are parameter free, and one set of four fold positions

$$xyz, \bar{x}\bar{y}\bar{z}, x\frac{1}{2} + y\frac{1}{2} - z, x\frac{1}{2} - y\frac{1}{2} + z.$$

The structure factor is

$$A = 4 \cos 2\pi \left( hx + lz + \frac{k+l}{4} \right) \cos 2\pi \left( ky - \frac{k+l}{4} \right)$$

$$B = 0$$

### Trial and error analysis.

As there are only 2 molecules per unit cell, each molecule must have a centre of symmetry if the space group  $C_{2h}^6$  is the right one. The centres of symmetry of the 2 molecules have been put at 000 and  $0\frac{1}{2}\frac{1}{2}$ .

A plane molecule has been assumed, in which the phenylgroups are regular hexagons and in which the para carbon atoms are collinear with the four carbon atoms of the diacetylene chain. Atomic distances of 1.4 Å have been taken for the bonds in the benzene rings, for the bonds between the phenylgroups and the chain and for the central bond, and 1.2 Å for the triple bond. With this model for the molecule it was tried to obtain agreement between calculated and observed intensities of the 00*l* reflexions, by trying different angles between the molecule axis and the *c*-axis, and different orientations of the molecule for each angle. As the molecules have a length of about 15.8 Å, the intermolecular distance included, it was expected that they would lie with their long axis nearly in the direction of the longest cell dimension (*c*-axis = 14.92 Å). This was shown not to be the case.

Only with an angle of about 78° between the molecule axis and the *c*-axis an agreement between calculated and observed 00*l* intensities could be obtained. For this angle, the normal on the molecular plane makes an angle of about 25° with the *c*-axis. 104 is the strongest reflexion observed. This indicates that all atoms lie approximately in this plane. By means of these two informations the position of the molecules was already approximately determined. By further trial and error the parameter values were so far refined that a Fourier analysis could be attempted with the obtained phase constants. An accurate determination of the atomic distances is not possible simply by trial and error analysis because of the fact that with a molecule containing 16 atoms a displacement of say 2 atoms has not much influence on the

calculated intensities. A direct method is necessary. The parameter values found by Fourier analysis have to be checked afterwards by calculating the intensities of the reflexions with these values.

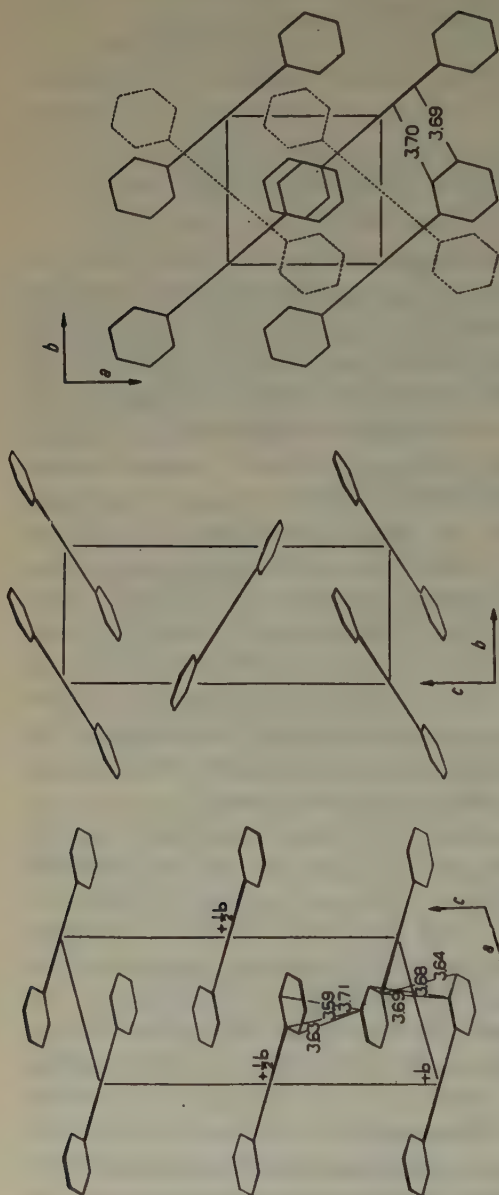


Fig. 1. Projection along the  $a$ -axis. Fig. 2. Projection along the  $b$ -axis. Fig. 3. Projection along the  $c$ -axis.

### Fourier analysis.

For Fourier analysis the projection along the  $b$ -axis is the most favourable one. In the projection along the  $a$ -axis the carbon atoms of the phenyl rings cannot be resolved, in the projection along the  $c$ -axis the molecules overlap each other in a very complicated manner (see fig. 1, 2 and 3). Other projections, such as along  $[110]$ , are not very favourable either.

The intensities of about hundred  $h0l$  reflexions were estimated from six Weissenberg diagrams, obtained with different crystals and times of exposure varying in the proportions

$$1:10:12:50:90:105.$$

The intensities were compared with the spots on an intensity scale, prepared by exposing a film from the same box as the other

films used, to monochromatic  $\text{CuK}_\alpha$  radiation for different known times.

The average value from all diagrams was taken. The strong reflexions have only been estimated from diagrams with small times of exposure. The values so obtained are probably correct to within 20%, hence the structure amplitudes to within 10%. Only the Lorentz- and polarisation factors were taken into account; the absorption has been neglected, as no difference could be observed between diagrams taken with a needle of irregular shape and with a needle which was reduced to a cylindrical shape.

In the final Fourier series two very weak reflexions have been omitted because of doubtful sign. Fig. 4 shows the contour map deduced from the final Fourier series. The electron density has been calculated at intervals of  $6^\circ$  in the  $c$ -direction and at intervals of  $12^\circ$  in the  $a$ -direction.

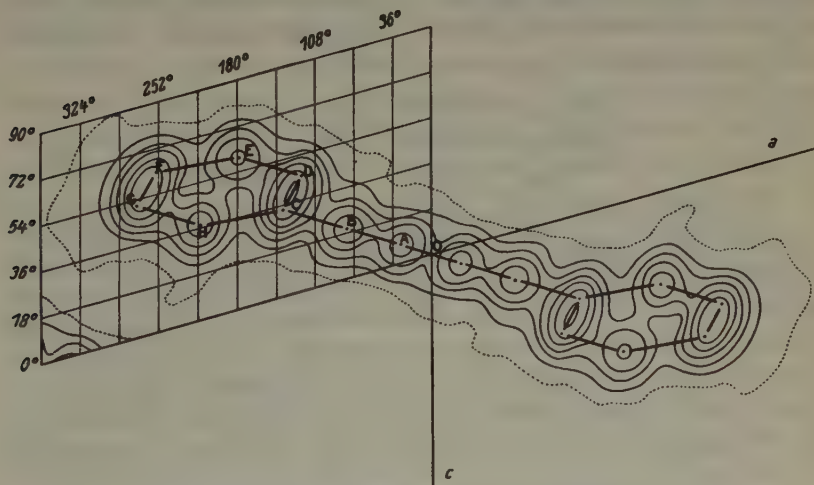


Fig. 4. Diphenyldiacetylene molecule in the  $b$ -axis projection.

The density in the intermediate points has been obtained by graphical interpolation in the usual way. The absolute intensity has not been determined. The difference between the highest and lowest values of the electron density in an arbitrary unit has been divided into 6 equal parts and for each value so obtained a contour line has been given, the exterior line being dotted. The maxima  $A$ ,  $B$ ,  $E$  and  $H$  of the electron density corresponding to the carbon atoms of the diacetylene chain and to two opposite  $\text{CH}$  groups in a benzene ring, have been directly determined. The other maxima could not be obtained directly as the atoms  $C$  and  $D$ ,



$F$  and  $G$  overlap each other partly in the projection. In order to find these maxima, the same process has been applied which Robertson and Woodward have used in their analysis of tolane<sup>1</sup>).

We suppose that the benzene ring is a regular hexagon in which the interatomic distances have the standard value of 1.39 Å. According to this assumption  $EH$  has a true length  $R_{EH} = 2.78$  Å, the projected length  $r_{EH}$  can be obtained from the contour map (Fig. 4).

Now we can write

$$\cos^2 \chi_{EH} + \cos^2 \psi_{EH} + \cos^2 \omega_{EH} = 1$$

$$\sin \psi_{EH} = \frac{r_{EH}}{R_{EH}}$$

$$\cos \omega_{EH} = \cos \chi_{EH} \cdot \tan \eta_{EH}$$

in which, following the notation of Robertson  $\chi_{EH}$ ,  $\psi_{EH}$  and  $\omega_{EH}$  are the angles between  $R_{EH}$  and the  $a$ -,  $b$ - and  $c$ -axis ( $c \perp a$  and  $b$ ) and  $\eta_{EH}$  the angle between the projection  $r_{EH}$  and the  $a$ -axis. From these equations  $\chi_{EH}$ ,  $\psi_{EH}$  and  $\omega_{EH}$  can be obtained:

$$\begin{array}{ll} \cos \chi_{EH} = -0.316 & \chi_{EH} = 108^\circ \\ \cos \psi_{EH} = +0.890 & \psi_{EH} = 27^\circ \\ \cos \omega_{EH} = +0.328 & \omega_{EH} = 71^\circ \end{array}$$

The atoms  $A$ ,  $B$ ,  $C$ ,  $F$  and the centre at  $O$  are supposed to lie on a straight line in space. This is very likely since the line  $OAB$  in the projection is straight and intersects the projection  $EH$  exactly in the middle  $P$  (not shown in fig. 4). Of course cannot so far be excluded that the line  $OABCPF$  is actually not straight, but only projected as a straight line. The  $y$  parameters however, obtained by assuming collinearity give a good agreement between calculated and observed  $0kl$  and  $h k 0$  intensities as is shown below, so that hereby our assumptions are justified.

Since according to these assumptions the angle  $\varphi$  between  $OP$  and  $R_{EH}$  is  $60^\circ$  we have

$$\cos \varphi = \cos \chi_{EH} \cos \chi_L + \cos \psi_{EH} \cos \psi_L + \cos \omega_{EH} \cos \omega_L = 0.500$$

In addition there are the conditions

$$\cos^2 \chi_L + \cos^2 \psi_L + \cos^2 \omega_L = 1$$

$$\sin \psi_L = \frac{r_L}{R_L}$$

$$\cos \omega_L = \cos \chi_L \tan \eta_L$$

---

1) l. c.

$\cos \chi_L$ ,  $\cos \omega_L$  and  $\cos \psi_L$ , being the direction cosines of the molecule-axis,  $\eta_L$  the angle between its projection and the  $a$ -axis, and  $R_L$  and  $r_L$  the true and the apparent length of  $OP$ .

These four equations give  $\chi_L$ ,  $\psi_L$ ,  $\omega_L$  and  $R_L$ .

The  $x$  and  $z$  apprameters of the points  $C$  and  $F$  can now easily be obtained, since:

$$x_C : x_P = (R_L - 1.39) : R_L = z_C : z_P$$

and

$$x_F : x_P = (R_L + 1.39) : R_L = z_F : z_P.$$

Finally the points  $G$  and  $D$  are found by drawing the lines  $ED$ ,  $GH$  and  $FG$ ,  $DC$  parallel to  $OP$  and  $EH$  respectively.

All points fit the contour map very well as fig. 4 shows. The parameter values deduced in this way from the contour map were then checked by calculating the intensities with these values.

Table I gives the values of the  $h0l$  intensities found by trial and error, the experimentally found values and the values calculated with the parameters obtained by Fourier analysis. The intensities have been calculated assuming the same diffraction power for  $CH$  groups and  $C$  atoms, the values of  $F_{CH}$  being taken from the average atomic diffraction curve for aromatic hydrocarbons given by Robertson<sup>1</sup>). In this curve the temperature factor is included. The signs of the structure amplitudes deduced from "trial and error" and "Fourier" parameters are the same.

Now the  $y$  parameters can be calculated, for we know  $R_{EH}$ ,  $R_L$   $\cos \psi_{EH}$  and  $\cos \psi_L$ . The values so obtained do not however, give the best agreement between calculated and observed values of the  $hk0$  and  $0kl$  intensities. The best agreement is obtained by taking all  $y$  parameters some degrees smaller. This can be done by assuming  $\cos \psi_L$  to be about 1% smaller. This means that the angle between  $R_{EH}$  and  $R_L$  should be  $60^\circ 34'$  instead of  $60^\circ$ .

It should be noted, that the correct  $y$  parameters can also be obtained on the assumption of an angle  $\varphi$  of  $60^\circ$  if we displace the points  $E$  and  $H$  in a suitable manner; the required displacement being  $0.015 \text{ \AA}$ .

Though it is possible that  $\varphi$  is not exactly  $60^\circ$ , this is by no means proved as the difference is practically within the limits of

1) Robertson, Proc. Roy. Soc. London [A] 150 (1935) 406.

Table I.  $(h0l)$ -Intensities.

$h0l$	$I_{\text{obs.}}$	$I_{\text{calc.}}^{1)}$	$I_{\text{calc.}}^{2)}$	$h0l$	$I_{\text{obs.}}$	$I_{\text{calc.}}$	$I_{\text{calc.}}$
002	220	247	314	$\bar{5}02$	0.5	0.1	0.7
100	660	750	1000	$\bar{5}04$	—	0.1	0.0
$\bar{1}02$	140	160	180	500	—	0.0	0.2
102	180	140	140	$\bar{5}06$	1	4.1	3.9
$\bar{1}04$	2600	1900	2400	$\bar{1}012$	1	5	3.1
004	920	675	712	$\bar{2}012$	8	14	10
200	63	108	72	$\bar{4}010$	0.5	1.1	0.7
$\bar{2}02$	—	2.8	0.2	0012	0.5	0.8	0.8
104	2	0	0	$\bar{5}02$	13	11	18
$\bar{2}04$	71	72	53	308	—	0.1	0.3
202	3	5.1	2.5	406	19	19	22
$\bar{1}06$	70	59	68	$2010$	3	9	5.2
006	37	37	28	$\bar{5}08$	—	0.4	0.4
$\bar{2}06$	54	62	56	$\bar{3}012$	—	0.4	0.0
$\bar{3}02$	20	40	25	$1012$	1	1.4	2.1
300	6	7	11	$\bar{5}04$	2	9	2.6
$\bar{2}04$	4	5.7	10	$\bar{5}010$	—	0.3	0.0
106	—	3.6	5.1	$\bar{6}04$	—	0.2	0.0
$\bar{3}04$	100	98	92	$\bar{6}02$	—	1.2	0.0
302	7	12	17	$\bar{4}012$	1	1.4	3.3
$\bar{1}08$	1	0.0	4	606	0.5	3.8	3.0
$\bar{3}06$	9	19	9	408	1	8	1.7
008	—	0.3	1.4	$3010$	1	0.6	1.1
$\bar{2}08$	20	6.0	19	600	2	2.3	1.7
206	20	29	23	$\bar{2}014$	—	0.2	0.1
304	—	0.1	0.0	$\bar{1}014$	—	0.0	0.2
$\bar{4}02$	7	5.3	7	$\bar{6}08$	—	0.0	0.1
108	4	1.3	2.8	$\bar{3}014$	1	1.8	1.2
400	—	0.8	1	0014	1	2.2	1.8
$\bar{4}04$	5	2.0	2.9	$2012$	—	0.0	0.2
$\bar{5}08$	33	27	49	505	25	23	23
406	7	8	6.3	602	5	5.4	8
402	7	10	11	$\bar{4}014$	0.5	0.8	1.7
306	—	0.3	0.3	$\bar{5}012$	—	0.2	0.2
$\bar{2}010$	7	10	9	$1014$	1	4.4	4.3
$\bar{1}010$	—	0.5	0.2	$\bar{6}010$	0.5	3.2	3.2
208	1	1.0	2.5	604	—	0.3	0.7
0010	—	0.2	0.4	508	—	0.8	0.1
$\bar{4}08$	10	11	11	$4010$	15	21	29
$\bar{3}010$	8	4.9	13	704	—	0.2	0.4
404	—	0.0	0.4	$3012$	—	1.6	1.7
$\bar{1}010$	10	10	8	$\bar{7}02$	—	0.1	0.1

1) Calculated from the "trial and error parameters".

2) Calculated from the "Fourier parameters".

Table I (continued).

$h0l$	$I_{\text{obs.}}$	$I_{\text{calc.}}$	$I_{\text{calc.}}$	$h0l$	$I_{\text{obs.}}$	$I_{\text{calc.}}$	$I_{\text{calc.}}$
20 16	1	9	5.3	70 10	1	2.0	5.2
20 44	—	2.0	2.5	50 14	—	1.2	0.5
30 16	1	1.2	4.3	700	1	6.0	4.6
10 16	—	0.8	1.0	702	1	2.5	4.6
706	1	5.3	3.5	40 16	0.5	10	4.0
606	—	0.0	0.0	608	—	0.0	0.5
708	—	0.3	0.0				

error. The values of  $\chi_L$ ,  $\psi_L$ ,  $\omega_L$  and  $R_L$  calculated with an angle of  $60^\circ 34'$  are:

$$\begin{array}{ll|l} \cos \chi_L = 0.656 & \chi_L = 49^\circ & \\ \cos \psi_L = 0.634 & \psi_L = 51^\circ & R_L = 4.69. \\ \cos \omega_L = 0.409 & \omega_L = 60^\circ & \end{array}$$

The  $y$  parameters calculated with these figures give a good agreement between calculated and observed intensities of the  $0kl$  and  $h\bar{k}0$  reflexions as shown in tables II and III<sup>1)</sup>.

The final parameter values are given below.

	$x$ in degrees; axes $a$ , $b$ and $c$	$y$	$z$		$x'$ in Å; axes $a$ , $b$ and $c'$	$y$	$z'$
<i>A</i>	28.8	26.0	7.7		0.447	0.436	0.308
<i>B</i>	78.0	70.3	19.7		1.22	1.18	0.79
<i>C</i>	138.2	124.6	33.9		2.18	2.09	1.36
<i>D</i>	120.9	198.3	45.3		1.73	3.33	1.81
<i>E</i>	179.1	250.8	59.5		2.66	4.22	2.38
<i>F</i>	254.6	229.6	62.4		4.01	3.85	2.50
<i>G</i>	271.9	155.9	51.0		4.45	2.61	2.04
<i>H</i>	213.8	103.4	36.7		3.53	1.73	1.47

From this table the intra- and intermolecular distances can easily be obtained. Since the position of the maxima is probably correct to within  $0.01 - 0.02$  Å, the possible error in the atomic distances is estimated at  $\pm 0.03$  Å.

1) The arbitrary experimental values in the tables I, II and III were reduced to such a scale that they fit the calculated values for small values of  $\sin \theta$ . For higher glancing angles this procedure gives values for the calculated intensities which are systematically too high; the conclusion may be drawn that in diphenyldiacetylene the temperature factor is somewhat greater than in the aromatic hydrocarbons from which Robertson's values for  $F_{CH}$  have been derived.



Table II. (*h k l*)-Intensities.

<i>h k l</i>	<i>I</i> <sub>obs.</sub>	<i>I</i> <sub>calc.</sub>	<i>h k l</i>	<i>I</i> <sub>obs.</sub>	<i>I</i> <sub>calc.</sub>
100	1000	1000	340	0.5	1.8
040	—	0	050	—	0
110	140	150	150	5	14
200	80	72	520	2	3.2
020	40	35	250	7	12
210	19	18	440	—	0
120	100	100	530	—	0.1
220	14	19	350	—	1.0
300	8	12	600	2	1.7
340	5	9	610	—	0.2
030	—	0	620	—	0.0
130	3	3.8	060	—	0.0
320	11	17	160	1	1.3
230	—	0.0	450	—	0.0
400	—	1.2	540	—	0.4
410	1	2.2	260	—	0.0
040	2	2.2	630	—	0.2
140	—	0.2	360	—	0.0
330	14	28	700	1	3.7
420	—	0.6	460	—	0.0
240	0.5	1.6	550	—	0.3
500	—	0.2	640	—	0.1
510	—	0.0	710	—	0.0
430	—	0.5			

### Discussion.

The principal results, the true shape and dimensions of the molecules, deduced from the final co-ordinates are summarized in fig. 5.

Within the limits of error the benzene rings are regular hexagons with sides of 1.39 Å, and the four carbon atoms of the diacetylene chain

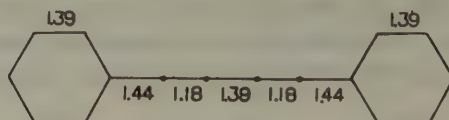


Fig. 5. Dimensions of the diphenyldiacetylene molecule.

lie on a straight line with the para carbon atoms of the benzene rings. The latter is clearly demonstrated in fig. 4.

Attention should be drawn to the values of the atomic distances in the diacetylene chain, the normal values for single- and triple bonds

Table III. (*0kl*)-Intensities.

<i>0kl</i>	<i>I</i> <sub>obs.</sub>	<i>I</i> <sub>calc.</sub>	<i>0kl</i>	<i>I</i> <sub>obs.</sub>	<i>I</i> <sub>calc.</sub>
001	—	0	035	—	0.1
002	250	300	036	—	1.3
010	—	0	028	15	20
011	200	210	019	—	0.9
012	150	130	009	—	0
003	—	0	040	2	2.2
013	800	980	041	—	0.6
004	700	710	042	—	0.7
020	50	35	043	3	3.8
014	600	570	029	2	1.0
021	20	23	037	—	0.0
022	—	0	00 10	—	0.4
005	—	0	0 1 10	3	4.2
015	100	93	044	—	0.1
023	4	7	038	4	7
006	40	28	045	1	2.5
024	4	3.7	046	—	1.0
016	—	0	0 2 10	—	0.4
025	—	0.0	0 0 11	—	0
030	—	0	0 1 11	—	0.0
031	10	9	039	—	0.4
032	2	1.8	047	6	13
007	—	0	0 2 11	—	0.4
017	10	17	0 3 10	—	0.1
033	20	23	048	—	0.6
026	10	14	0 3 11	5	13
008	—	1.2	049	—	0.0
034	1	3.1	0 4 10	—	0.1
027	40	75	0 0 13	—	0
018	15	27	0 4 11	4	10

being 1.53 Å (e. g. in paraffines<sup>1)</sup>) and 1.20 Å (in acetylene<sup>2)</sup>) respectively. They indicate that the most stable structure of the molecule is not obtained with alternating pure single and triple bonds, but rather with a structure which is intermediate between the conventional chemical formulation and structures involving double bonds connecting the in the usual formulation singly- and triply bonded atoms (mesomerism). Furthermore the formation of triple bonds seems to increase the *s* character of the "hybridized" carbon orbitals, which may account for the con-

1) Mac. Gillavry, Z. Kristallogr. **98** (1938) 407; Bunn, Trans. Faraday Soc. **34** (1939) 482.

2) Mecke, Z. El. Chem. **36** (1930) 803; Herzberg, Patat and Spinks, Z. Physik **92** (1934) 87.

traction of about  $0.04 \text{ \AA}$  of the  $C-H$  link in acetylene as compared to the  $C-H$  link in methane<sup>1</sup>). (This contraction cannot be explained in terms of the usual valence bond terminology since  $H$  has only one electron, so that structures involving double bonds connecting  $C$  and  $H$  are not possible).

Calculations for tolane ( $C_6H_5-C\equiv C-C_6H_5$ ) and diacetylene are available, although rather uncertain because of the necessary approximations. It is found by a generalisation of the results obtained for phenyl ethylene<sup>2</sup>), that in tolane the triple bond distance is practically the same as that in acetylene (perhaps  $0.01 \text{ \AA}$  greater) and that the distances in the rings, as compared to those in benzene, are unaltered. For the "single" bonds a value of  $1.40-1.41 \text{ \AA}$  may be expected, if we assume that the shortening of the single bond due to the second effect (increment of the  $s$  character of the binding orbital of a carbon atom when participating in a triple bond) is equal to the observed  $C-H$  shortening ( $0.04 \text{ \AA}$ ). On empirical grounds Pauling estimates the shortening of a  $C-C$  bond by this effect at  $0.02 \text{ \AA}$ <sup>1</sup>), which would make the expected single bond distance in tolane  $1.42-1.43 \text{ \AA}$ . The experimentally determined values are  $1.19 \text{ \AA}$  for the triple bond,  $1.39 \text{ \AA}$  for the bonds in the benzene rings and  $1.40 \text{ \AA}$  for the single bonds<sup>3</sup>.) A calculation for diacetylene<sup>3</sup>) gives  $1.22 \text{ \AA}$  for the lengths of the triple bonds and  $1.40 \text{ \AA}$  for the central "single" bond. As one might expect qualitatively in terms of resonance with structures involving double bonds instead of single- and triple bonds, the calculated length of the triple bond in these compounds is equal to, or greater than the normal value in acetylene ( $1.20 \text{ \AA}$ ). The triple bond distances found by X-ray analysis of tolane and diphenyl-diacetylene ( $1.19$  and  $1.18 \text{ \AA}$  respectively) are however, if anything, smaller than this normal value. They are about  $0.01$  and  $0.04 \text{ \AA}$  smaller than the values which should be expected. Though the discrepancy is hardly greater than the possible experimental error, it might be explained as follows.

The triple bond distance in acetylene, obtained by the analysis of band spectra is an internuclear distance, just as the quantum mechanical calculations give the distances of the nuclei. The values determined by X-ray analysis on the contrary refer to the maxima of the average

1) Penney, Trans. Faraday Soc. **31** (1935) 734; Pauling, Springall and Palmer, J. Am. Chem. Soc. **61** (1939) 935.

2) Penney and Kynch, Proc. Roy. Soc. London (A) **164** (1938) 409.

3) Robertson and Woodward, l. c.

4) Private communication of Dr. Penney.

electron distribution. As already stated by Robertson it seems not unlikely that with a triple bond these maxima might be somewhat displaced inward, so that the corresponding internuclear distances in tolane and diphenyldiacetylene might be a little larger than the values which are given. This inward displacement may be due to the high electron density between the atoms (see fig. 4).

It should be noted, that if this explanation is right, the lengths of the single bonds in tolane are smaller than  $1.40 \text{ \AA}$  and those of the single bonds in diphenyldiacetylene smaller than  $1.44 \text{ \AA}$  and  $1.39 \text{ \AA}$  for the  $C_6H_5-C$  link and central link respectively, if we consider the internuclear distance. They may be about  $1.39$  in tolane and  $1.43$  and  $1.37$  in diphenyldiacetylene if we estimate the apparent shortening of the triple bond at  $0.02 \text{ \AA}$ .

The value obtained for the central bond in diphenyldiacetylene is in good agreement with that in dimethyldiacetylene ( $1.38 \text{ \AA}$ ), which has been evaluated by Pauling, Springall and Palmer by electron diffraction<sup>1)</sup>.

The distance  $C_6H_5-C$  in diphenyldiacetylene is somewhat smaller than the distance  $H_3C-C$  in dimethyldiacetylene ( $1.47 \text{ \AA}$ ), and this should be expected in terms of the phenomenon of mesomerism; and somewhat larger than the  $C_6H_5-C$  distance in tolane ( $1.40 \text{ \AA}$ ).

The latter effect, provided it be real, is difficult to account for.

### Intermolecular distances.

The nearest approaches which occur between carbon atoms or  $CH$  groups of different molecules are indicated in fig. 4 and 3<sup>2)</sup>. They lie between  $3.6$  and  $3.7 \text{ \AA}$ , whereas Robertson and Woodward found smallest intermolecular distances in tolane and stilbene between  $3.5$  and  $3.6 \text{ \AA}$ . The structure can be described as follows. The molecules are arranged in rows parallel with the  $b$ -axis, which are united into layers (001). Such layers, and layers reflected on the (010) plane, are then alternately piled up, thus building the crystal. Since in tolane as well as in diphenyl-

1) Pauling, Springall and Palmer, J. Am. Chem. Soc. **61** (1939) 927.

2) The number of distances indicated in fig. 4 is to be doubled, because of the centre of symmetry occurring in the projection between the phenyl groups. Starting from a phenyl group of the molecule at  $0, 0, 0$ , there are six small distances to a phenyl group of the molecule at  $a, b, 0$ , three to a phenyl group of the molecule at  $a, +\frac{1}{2}b, \frac{1}{2}c$  and three to a phenyl group of the molecule at  $a, -\frac{1}{2}b, \frac{1}{2}c$ .



diacetylene the smallest intermolecular distances are found mainly between atoms of the phenyl groups, one gets the impression, that the forces of cohesion are chiefly acting between these groups.

In conclusion I am much indebted to Prof. Dr. Kurt H. Meyer for suggesting this investigation and for his constant interest in its progress.

Laboratories for Inorganic and Organic Chemistry, University  
Geneva.

8 November 1939.

Received November 17, 1939.

---

# Dichte und Struktur des Zirkons. IV.

## Die Ursache der Isotropisierung des Zirkons.

Von M. v. Stackelberg und E. Rottenbach, Bonn.

Aus der Physikalisch-chemischen Abteilung des Chemischen Institutes und aus dem Mineralogisch-petrographischen Institut (Mitteilung Nr. 127) der Universität Bonn.

Infolge der äußeren Verhältnisse muß der Abschluß einer von uns durchgeführten Untersuchung über eine Reihe verschiedener isotropisierter Mineralien auf eine spätere Zeit verschoben werden. Es sei hier jedoch ein am Zirkon durchgeführter Versuch mitgeteilt, der zu unseren bisher veröffentlichten Zirkonuntersuchungen<sup>1)</sup> gewissermaßen den Schlußstein bildet, da er den direkten Nachweis erbringt, daß der Zirkon unter dem Einfluß radioaktiver Strahlen isotropisiert wird.

Es ist nicht möglich, einen normalen Zirkon künstlich durch radioaktive Bestrahlung annähernd vollständig zu isotropisieren. Die geringe Eindringtiefe der  $\alpha$ -Strahlen von etwa 0,02 mm wäre kein Hindernis, wenn entweder sehr dünne Zirkonschliffe untersucht würden oder aber nur die Oberfläche auf Isotropisierung geprüft würde. Es ist jedoch auch mit starken radioaktiven Präparaten nicht möglich, in abwartbarer Zeit das zu erreichen, was in der Natur Millionen von Jahren gebraucht hat. Möglich jedoch schien es uns, daß auch schon eine ganz geringe beginnende Isotropisierung durch die damit verbundene Dichteabnahme (von 4,7 auf 3,9), bzw. Volumenzunahme nachweisbar sein müßte.

Hierzu wurde der Versuch folgendermaßen durchgeführt: Aus einem normalen Zirkon (Dichte 4,7) wurde ein Plättchen von 0,04 mm Dicke und etwa 1 mm<sup>2</sup> GröÙe geschliffen. Dieses Plättchen wurde einseitig einer starken radioaktiven Dauerbestrahlung ausgesetzt. Falls hierbei Isotropisierung eintritt, mußte sich die bestrahlte Seite des Plättchens ausdehnen und dieses sich dadurch krümmen oder — wahrscheinlicher — springen. Wir hofften, daß ein beobachtbarer Effekt in einigen Monaten eintreten könnte. Tatsächlich zersprang das Plättchen nach 4 monatlicher Bestrahlung in zahlreiche kleine Stücke.

Die Bestrahlung wurde freundlicherweise in der Wissenschaftlichen Hauptstelle der Auergesellschaft A. G. durchgeführt, und wir danken

---

1) K. Chudoba und M. v. Stackelberg, Dichte und Struktur des Zirkons. Z. Kristallogr. 95 (1936) 230—246; M. v. Stackelberg und K. Chudoba, Dichte und Struktur des Zirkons. II. Z. Kristallogr. 97 (1937) 252—262; M. v. Stackelberg und E. Rottenbach, Dichte und Struktur des Zirkons. III. Die Natur des Lamellenzirkons. Z. Kristallogr. Im Druck.

insbesondere Herrn Dr. N. Riehl für dieses Entgegenkommen. Die Bestrahlung erfolgte in einem Gefäß von 25 mm Durchmesser und 50 mm Länge, auf dessen Boden sich das Zirkonplättchen befand. Im Gefäß befanden sich dauernd 4 mg (4 Millicurie) Radiumemanation, die von einem angeschlossenen emanierenden Präparat nachgeliefert wurden. Hieraus läßt sich zwar die Stärke der Bestrahlung berechnen, doch können wir keine quantitative Angabe über den Grad der Isotropisierung machen.

Die insbesondere von Mügge<sup>1)</sup> vertretene Ansicht, daß die Isotropisierung durch einen Gehalt an radioaktiven Stoffen verursacht ist, war indirekt bereits durch Weigel<sup>2)</sup> bewiesen, der feststellte, daß geologisch alte Zirkone eine Isotropisierung zeigen, deren Stärke dem Gehalt an radioaktiven Beimengungen entspricht, während junge Zirkone auch bei starker Radioaktivität nicht isotropisiert sind. Trotzdem schien es uns von Wert zu sein, durch den hier beschriebenen Versuch die Isotropisierbarkeit des Zirkons durch radioaktive Bestrahlung direkter nachzuweisen.

Anhangsweise sei zu der Frage der Zirkonformel Stellung genommen. Jakob<sup>3)</sup> und Brandenberger<sup>4)</sup> zweifeln auf Grund chemischer Analysen an der Formel  $ZrSiO_4$  und halten die Formel  $Zr_2Si_2O_7$  mit dreiwertigem Zirkon für wahrscheinlicher. Hierzu wäre zu bemerken, daß ein Fehlen von  $\frac{1}{8}$  der O-Atome gegenüber der Formel  $ZrSiO_4$  mit der Strukturbestimmung des Zirkons von Wyckoff und Hendricks<sup>5)</sup> nicht verträglich ist. Da jedes Si-Atom in jedem Falle von 4 O-Atomen umgeben sein muß, müßten in  $Zr_2Si_2O_7$  sämtliche Si- und O-Atome ganz anders liegen als von Wyckoff und Hendricks für den Zirkon angenommen wurde. Damit würden sich die Intensitäten der Röntgenreflexe grundlegend ändern. Die von Wyckoff und Hendricks erzielte Übereinstimmung zwischen beobachteten und berechneten Reflexintensitäten müßte dann ein sehr unwahrscheinlicher Zufall sein. Wir haben mit einer Neubestimmung der Zirkonstruktur begonnen. Diese Arbeit kann z. Zt. ebenfalls nicht zum Abschluß gebracht werden, doch können wir schon jetzt sagen, daß die Angaben von Wyckoff und Hendricks auch bei einer Verfeinerung und Erweiterung der Beobachtungen und Berechnungen stimmen.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit durch ein Stipendium.

1) O. Mügge, Über isotrop gewordene Kristalle. Zbl. Mineral., Geol., Paläont. **1922**, 724–739.

2) O. Weigel, Zirkone von Mogok und Ceylon. Univ.-Verlag R. Noske, Leipzig 1938.

3) J. Jakob, Schweiz. Min. Petr. Mitt. **17** (1937) 454.

4) E. Brandenberger, Schweiz. Min. Petr. Mitt. **17** (1937) 465.

5) R. W. G. Wyckoff und S. B. Hendricks, Z. Kristallogr. **66** (1927) 73.

Eingegangen am 27. Dezember 1939.

## Kürzere Originalmitteilungen und Notizen.

### Bemerkungen zur Herleitung der 32 Kristallklassen.

Von H. Tertsch, Wien.

Seit J. Chr. Fr. Hessel 1830 den Nachweis erbringen konnte, daß die Kristallsymmetrie »nur eine beschränkte Anzahl nach ihrer Symmetrie verschiedener Typen von Polyedern zuläßt«<sup>1)</sup>, sind die Bemühungen nicht zum Stillstand gekommen, diese wichtige Erkenntnis in einer möglichst einfachen und doch zwingenden Form darzustellen. Ein besonders bemerkenswerter Versuch liegt in G. Tschermaks<sup>2)</sup> methodischer Herleitung aller Symmetriemöglichkeiten aus dem Neunzonensystem vor. Er untersuchte die Gleichheit oder Ungleichheit der Teile des Neunzonensystems unter Verwendung jener einfachsten Symmetrieelemente, die eine Wiederholung eines Formelementes nach den Prinzipien des Symmetriezentrums, der zweizähligen Deckachse und der Symmetrieebene bzw. bei völligem Fehlen dieser Elemente oder deren gleichzeitigem Zusammenwirken ermöglichen. Die Tschermakschen 5 »Prinzipien der Formbildung« oder die »5 Stufen«, wie sie auch genannt werden, erwiesen sich tatsächlich als sehr fruchtbar für die Ableitung der Kristallklassen. Ihnen entsprechen die 5 »Urformen« Rinnés<sup>3)</sup>. Während sich aber mit diesen 5 Stufen 28 Kristallklassen ganz zwanglos ableiten lassen, macht die Herleitung der restlichen 4 Kristallklassen mit Elementen der zusammengesetzten Symmetrie (Inversionsachsen oder Drehspiegelachsen) einige Schwierigkeiten. Sie werden als eine Art Anhängsel entwickelt und das erzeugt ein Gefühl der Unsicherheit bezüglich der Notwendigkeit oder Entbehrlichkeit dieser Kristallklassen und trübt die Einheitlichkeit der Ableitung.

Ein eigener Versuch<sup>4)</sup>, die 32 Kristallklassen aus einem Ableitungsprinzip zu entwickeln, nahm gleichfalls die Symmetrieelemente als Gegebenheiten hin und legte den Hauptwert auf eine folgerichtige Gruppierung. Die grundsätzliche Seite der Angelegenheit verdient aber eine besondere Behandlung.

Als einzige Voraussetzung wird dabei das die Kristallwelt beherrschende Parametergesetz zugrunde gelegt.

Die mathematisch-formalen Grundlagen hierfür sind längst von W. Voigt (a. a. O.) in besonders klarer und schöner Form entwickelt, worauf nachdrücklichst hingewiesen sei. Nach W. Voigt geht die »Gleichwertigkeit (gewisser Richtungen), welche die Symmetrie der Kristallformen ausmacht, dahin, daß die Kristallpolyeder durch geometrische Operationen, als Bewegung aufzufassen, in Lagen gelangen, die den ursprünglichen gleichwertig sind... Man nennt diese Veränderungen Deckbewegungen und betrachtet ihre Zahl und Art bei einem normalen Polyeder als charakteristisch für dessen Symmetrie, als die exakte Darstellung von dessen Symmetrieeigenschaften«.

1) W. Voigt, Lehrbuch der Kristallphysik, Teubner, Leipzig, 1910, S. 37.

2) G. Tschermak, Z. Kristallogr. **39** (1904) 433.

3) Vgl. H. Tertsch, Zbl. Min. (A), 1936, 161.

4) H. Tertsch, Zbl. Min. 1916, 145.





suchen, was schon oft genug und erschöpfend geschah<sup>1)</sup>. Für die vorliegende Aufgabe ist nur erforderlich, daß diese längst bekannten Gesetzmäßigkeiten auch für die Inversionsachsen in Rechnung gezogen werden.

Zunächst ist es vorteilhaft, die Wirkung der Inversionsachsen verschiedener Zähligkeit zu betrachten (Fig. 2). Wendet man das Prinzip der Inversionsdrehung auf die einzählige Achse ( $I^1$ ) an, so heißt das, daß nach voller Umdrehung statt des gegebenen Ausgangspoles der zentrisch-symmetrische Pol einzusetzen ist, d. h. die  $I^1$  ist identisch mit dem Symmetriezentrum ( $Z$ ). Bei  $I^2$  gibt die gleiche Überlegung eine zweite Flächen-

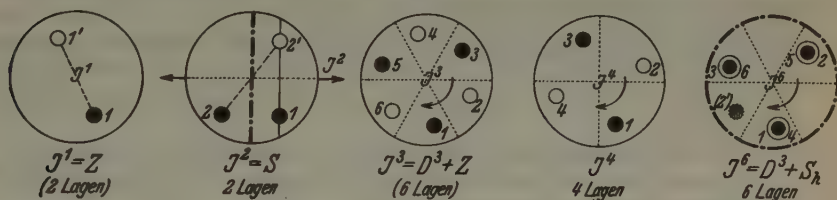


Fig. 2.

lage, die symmetrisch zur Lage 1 ist, wobei die Ebene senkrecht zu  $I^2$  als Symmetrieebene dient ( $I^2 = S$ ).  $I^3$  läßt sich durch eine einfache  $D^3 + Z$  ersetzen;  $I^4$  ist bekanntlich die einzige Inversionsachse, die sich nur in dieser Form beschreiben läßt;  $I^6$  liefert eine Verteilung, die einer  $D^3 + S$  (normal zur  $D^3$ ) entspricht.

In diesem Zusammenhange ist es bemerkenswert, daß Voigt eine  $I^1$  und  $I^3$  nicht kennt, die mathematische Ableitung liefert nur paarzählige  $I^n$ . In der Tat, wenn man in die Definition der Drehachse die Forderung einschließt, daß eine Deckachse nur so viele verschiedene Lagen einer Fläche gestattet, als ihre Zähligkeit anzeigt, dann sind  $I^1$  und  $I^3$  mit der Definition im Widerspruch, denn in beiden Fällen kommt man zur Ausgangslage erst durch doppelt soviel Drehungen, als der Zähligkeit entsprechen.

Jedenfalls ergibt sich aber, daß »Symmetriezentrum« und »Symmetrieebene« nur andersartige Formulierungen von  $I^1$  und  $I^2$  sind und somit zwangsläufig dem Voigtschen Prinzip der Deckbewegungen als Kriterien der Kristallklassen gehorchen.

Bei der Besprechung jeder einzelnen  $A^n$  sollen immer die zugehörigen  $D^n$  und  $I^n$  nebeneinander behandelt werden. Dabei werden in der Folge nur jene »Achsen« angeführt, die für die Ableitung der einzelnen Kristallklassen ausreichen. Bekanntlich treten in vielen Fällen als Folgewirkung der verwendeten Achsen noch andere Symmetrieelemente hinzu. Bezüglich der Symmetriebilder der einzelnen Kristallklassen sei auf irgendeines der bekannten Lehrbücher für Mineralogie verwiesen<sup>2)</sup>.

1) Vgl. H. Tertsch, Z. Kristallogr. (A) 100 (1938) 85.

2) Vgl. z. B. P. Niggli, Lehrbuch der Mineralogie I, Bornträger, Berlin, 1924; G. Tschermak—F. Becke, Lehrbuch der Mineralogie, Holder, Wien, 1921 oder auch F. Raaz u. H. Tertsch, Geometrische Kristallographie und Kristalloptik..., eine Einführung, Springer, Wien 1939.

## Klassen mit einzähliger Achse.

1.  $D^1$  polar, allein, keine Flächenwiederholung, keine bevorzugte Richtung im Kristall, daher nur mit einem schiefwinkligen Achsenkreuz vereinbar (triklin pedial<sup>1)</sup>).
2.  $I^1 = Z$ , zentrische Flächenwiederholung, im übrigen auch hier keine bevorzugte Richtung (triklin pinakoidal).

Kombinationen mehrerer  $D^1$  oder  $I^1$  führen geometrisch zu keinem neuen Ergebnis.

## Klassen mit einzelner zweizähliger Achse.

3.  $D^2$  polar. Diese ausgezeichnete Richtung bedingt zusammen mit der dadurch festgelegten, normal zu  $D^2$  liegenden Ebene eine Abänderung der allgemeinen Schiefwinkeligkeit des Achsenkreuzes (monoklin sphäroidisch).
4.  $I^2 = S$ . Hier beherrscht die ausgezeichnete Ebene und die damit verbundene, zu ihr senkrechte Richtung (Flächennormale) die Symmetrie, wie in Klasse 3 (monoklin domatisch).
5.  $D^2$  oder  $I^2$ , kombiniert mit  $I^1 = Z^2$  führt zur Vollform des monoklinen Systems (monoklin prismatisch).

## Klassen mit Kombination mehrerer zweizähliger Achsen.

Bekanntlich ist mit dem Parametergesetz nur die Kombination dreier, aufeinander senkrecht stehender  $A^2$  vereinbar. Man erhält damit den Bauplan des rhombischen Systemes.

6.  $D^2, D^2, (D^2)$ . Durch Kombination auch nur von zweien dieser drei Achsen verlieren sie ihre Polarität und werden zweiseitig (rhombisch bisphenoidisch).
7.  $D^2$  (polar) — (2)  $I^2 (= S)$ . Wird eine polare  $D^2$  mit einer zu ihr senkrechten  $I^2$  kombiniert, so heißt das, daß diese  $D^2$  selbst in einer Symmetrieebene liegt; eine zweite  $I^2 = S$ , die senkrecht zu den beiden anderen Achsen steht, tritt selbsttätig hinzu (rhombisch pyramidal).
8.  $I^2, I^2, (I^2)$ , gleichbedeutend mit drei aufeinander senkrecht stehenden  $S, S, S$ , liefert die rhombische Vollform rhombisch bipyramidal). Das gleiche Ergebnis erzielt man, wenn man die Klassen 6 und 7 mit  $I^1 = Z$  kombiniert.

## Klassen mit einzelner dreizähliger Achse.

9.  $D^3$ , polar, mit einem rechtwinkligen Bezugsachsenkreuz nicht vereinbar, neuer Bauplan (trigonal pyramidal).
10.  $I^3 = D^3 + Z$  führt zu dem gleichen Bauplan (trigonal rhomboedrisch).
- $D^3$  oder  $I^3$  kombiniert mit  $I^1$  ist gleichbedeutend mit Klasse 10.
11.  $D^3 + (3) D^2$ . Das kann nur so erfolgen, daß die  $D^2$  in der Dreizahl senk-

1) Die Bezeichnung der einzelnen Klassen hält sich im allgemeinen an P. v. Groth.

2) Kombinationen mit  $D^1$  (nicht  $I^1$ ) vermögen in keinem Falle die Symmetrie zu beeinflussen, da praktisch die  $D^1$  den Mangel jedes Symmetrieelementes bedeutet.

recht zu  $D^3$  angeordnet werden.  $D^3$  wird dabei zweiseitig, nicht aber die  $3D^2$  (trigonal trapezoedrisch).

12.  $D^3 + (3)I^2$  bedeutet eine polare  $D^3$  mit drei in dieser Achse sich schneidenden, vertikalen Symmetrieebenen (ditrigonal pyramidal).
13.  $D^3 + (3)D^2$  oder  $D^3 + (3)I^2$  kombiniert mit  $I^1 (= Z)$  liefert die trigonale (rhomboedrische) Vollform (ditrigonal skalenoedrisch).

Bezeichnend ist, daß alle die so gewonnenen Formen in engster Beziehung zur Rhomboeder-Form stehen, was in der Millerschen Achsenwahl, wie auch in dem vielgebrauchten Namen »rhomboedrisches System« zum Ausdruck kommt. Besonders bezeichnend ist der Umstand, daß dreizählige Achsen ( $D^3$  oder  $I^3$ ) senkrecht zu sich niemals eine Symmetrieebene dulden.

Klassen mit Kombination mehrerer dreizähliger Achsen.

Wie schon oft nachgewiesen<sup>1)</sup>, ist kristallographisch nur die Kombination von 4  $A^3$  möglich, die allerdings immer noch eine Reihe weiterer Zusatzelemente bedingen. Da die 4  $A^3$  ausschließlich in der Lage der 4 Raumdiagonalen eines Würfels angeordnet werden können, ist es naheliegend, die Würfelkanten als Bezugsrichtungen zu wählen, ähnlich den Polkanten des Rhomboeders im rhomboedrischen System.

14.  $4D^3$ , polar, bedingen als Zusatzelemente  $3D^2$  in den Kantenrichtungen des Würfels (kubisch tetartoedrisch).
15.  $4I^3 = 4D^3 + Z$  liefert die »kubisch dyakisdodekaedrische« Klasse. Das gleiche Ergebnis erhält man durch Kombination von  $4D^3 + I^1$ .
16.  $4D^3 + (6)D^2$ . Man beachte, daß die hier mit den  $4D^3$  kombinierten  $D^2$  zu den dreizähligen Achsen senkrecht stehen, also nicht den selbsttätig hinzutretenden  $3D^2$  von Klasse 14 oder 15 entsprechen! Hier erscheinen  $3D^4$  als Zusatzelemente (kubisch gyroedrisch).
17.  $4D^3 + (6)I^2$ . Die  $4D^3$  bleiben dabei polar, die  $I^2 = S$  schneiden sich zu dreien in den einzelnen  $D^3$  (kubisch hexakistetraedrisch).
18.  $4I^3 + (6)D^2$  gibt in gleicher Weise wie  $4I^3 - (6)I^2$  die Vollform (kubisch hexakisoktaedrisch).

Das gleiche Ergebnis erhält man, wenn man die Klassen 16 und 17 jeweils mit  $I^1 = Z$  kombiniert.

Weitere Kombinationen von  $A^3$  untereinander, oder mit  $A^2$ , bzw.  $A^1$  sind nicht mehr möglich.

Klassen mit einzelner vierzähliger Achse.

19.  $D^4$ , polar, zwingt zu einem Bauplan mit quadratischem Grundriß (tetragonal pyramidal).
20.  $I^4$  führt bei gleichem Grundriß zur »tetragonal bisphenoidischen« Klasse.
21.  $D^4 + I^1 (= Z)$  gibt ebenso wie  $I^4 + I^1$  die »tetragonal bipyramidale« Klasse mit einer horizontalen Symmetrieebene als Zusatzelement.
22.  $D^4 + (2)D^2$ . Die  $D^4$  wird zweiseitig, weitere  $2D^2$ , senkrecht zu der  $D^4$  treten hinzu (tetragonal trapezoedrisch).

1) Vgl. H. Tertsch, Z. Kristallogr. (A) 100 (1938) 88.



23.  $D^4 + (2)I^2$ . Auch hier kommen zu den beiden vertikalen Symmetrieebenen noch 2 weitere  $I^2$  in Zwischenlagen dazu,  $D^4$  bleibt polar (ditetragonal pyramidal).
24.  $I^4 + (2)D_2$ . Diese Kombination bedingt das Auftreten zweier vertikaler Symmetrieebenen in Diagonalstellung (tetragonal skalenoeidrisch). Das gleiche Ergebnis liefert die Kombination  $I^4 + (2)I^2$ .
25.  $D^4 + (2)D^2$  oder  $D^4 + (2)I^2$ , aber auch  $I^4 + (2)D^2$  geben, mit  $I^1 = Z$  kombiniert, die tetragonale Vollform (ditetragonal bipyramidal). Kombinationen mit dreizähligen Achsen ( $D^3$  oder  $I^3$ ) sind nur in der Art möglich, daß jeweils  $3A^4$  mit  $4A^3$  vereinigt werden, daher:

Klassen mit mehreren vierzähligen Achsen.

- (3) $D^4 + 4D^3$  entsprechen der Symmetrie der 16. Klasse (kubisch gyroedrisch).
- (3) $D^4 + 4I^3 = (3)D^4 + 4D^3 + Z$  geben die kubische Vollform (18. Klasse).
- (3) $I^4 + 4D^3$ . In diesem Falle werden die  $D^3$  nicht zweiseitig, sondern bleiben polar. Die Durchführung der Deckbewegung mit Hilfe eines figurativen Punktes beweist die Symmetrie der 17. Klasse (kubisch hexakistetraedrisch).
- (3) $I^4 + 4I^3 = (3)I^4 + 4D^3 + Z$  geben, ebenso wie weitere Kombinationsversuche mit  $I^1 = Z$ , wieder die kubische Vollform (18. Klasse).

Da die  $3A^4$  aufeinander normal stehen und Kombinationen einer  $A^4$  mit zweizähligen Achsen ( $A^2$ ) nur möglich sind, wenn die  $A^2$  auf der  $A^4$  gleichfalls senkrecht stehen, fallen die allenfalls neu eingeführten  $A^2$  jeweils mit einer der auf einer  $A^4$  senkrecht stehenden anderen beiden Achsen  $A^4$  zusammen, können also zu keinem neuen Ergebnis führen.

Klassen mit einzelner sechszähliger Achse.

26.  $D^6$ , polar, führt zum hexagonalen Bauplan (hexagonal pyramidal).
27.  $I^6 = D^3 + S_h$ . Trotz der scheinbaren  $D^3$  hat diese Symmetrie nichts mit der Grundform eines Rhomboeders zu tun, was schon die hier auftretende horizontale Symmetrieebene beweist, die bekanntlich dem Rhomboederbau grundsätzlich widerspricht. (Vgl. F. RAAZ a. a. O.). Dem inneren Baue nach ist diese Klasse unbedingt als hexagonal anzusprechen, was sich hauptsächlich auch aus physikalischen Kriterien ergibt. Diesem scheinbaren Widerspruch zwischen Form und Innenbau bzw. Verhalten wird Tschermaks Bezeichnungsvorschlag »trigonotyp« am besten gerecht (trigonotyp bipyramidal).
28.  $D^6 + I^1 (= Z)$ , gleichwie  $I^6 + I^1 (= Z)$  gibt die »hexagonal bipyramidale« Klasse.
29.  $D^6 + (3)D^2$ . Die  $D^6$  wird zweiseitig, außerdem treten neue (3) $D^2$  hinzu (hexagonal trapezoedrisch).
30.  $D^6 + (3)I^2$ . Die  $D^6$  bleibt polar, in ihr schneiden sich drei vertikale Symmetrieebenen ( $I^2 = S$ ), drei weitere treten hinzu (dihexagonal pyramidal).
31.  $I^6 + (3)D^2 = D^3 + S_h + (3)D^2$ . Man erhält wieder eine »trigonotype« Klasse, bei der noch drei vertikale Symmetrieebenen ( $I^2$ ) hinzutreten

(ditrigonotyp bipyramidal). Die  $(3)D^2$  bleiben polar. Zur gleichen Symmetrie führt die Kombination  $I^6 + (3)I^2$ .

32.  $D^6 + (3)D^2 + I^1$  gibt unter beträchtlicher Symmetrieerhöhung die hexagonale Vollform (dihexagonal bipyramidal), die in gleicher Weise erhalten wird, wenn man die Klassen 29, 30 und 31 mit einem Symmetriezentrum ( $I^1 = Z$ ) verbindet.

Da sich eine  $A^6$  nur mit  $A^2$  oder  $A^1$ , aber mit keiner höherzähligen Achse vereinigen läßt, wenn dem Parametergesetz Genüge geschehen soll, sind weitere Kristallklassen mit  $A^6$  ausgeschlossen.

Damit sind alle Kombinationsmöglichkeiten solcher »Deckbewegungen«, die dem Parametergesetz gehorchen, erschöpft und die Beschränkung dieser Möglichkeiten auf 32, in ihrer Symmetrie verschiedene Kristallklassen erwiesen.

Wie schon im Verlaufe der Herleitung sichtbar wurde, läßt sich auf Grund des Voigtschen Ableitungsprinzipes leicht die Gleichheit oder Ungleichheit der strukturellen Baupläne dartun, d. h. die Kristallsysteme abgrenzen. Darum sei hier an eine schon früher gegebene Definition des Begriffes »Kristallsystem« erinnert<sup>1)</sup>. Die heutige Formulierung würde lauten: »Ein Kristallsystem umfaßt den Inbegriff aller Symmetrieklassen, die die gleiche höchstzählige, einzelne Deckachse ( $D^n$  oder  $I^n$ ) bzw. die gleiche, größtmögliche Kombination gleichzähliger Deckachsen ( $xD^n$  oder  $zI^n$ ) enthalten«.

Nach dieser Begriffsumgrenzung umfaßt das triklone System 2 Klassen, das monokline und rhombische je 3, das trigonale (rhomboedrische) und kubische je 5 und endlich das tetragonale und hexagonale je 7 Kristallklassen. Alle Systeme mit mehr als 3 Klassen unterteilen sich für viele kristallphysikalische Fragen in 2 Untergruppen. Die niedriger symmetrische dieser Untergruppen enthält in allen Fällen nur jene Klassen, die entweder die  $D^n$  oder  $I^n$  ganz allein oder höchstens in Kombination mit  $I^1 = Z$  zeigen. Die restlichen Kombinationen gehören jeweils der höher symmetrischen Untergruppe an. Aus Gründen größerer Anschaulichkeit stellt man in der Praxis die beiden Systeme mit dreizähligen Achsen (trigonal und kubisch) den Systemen mit paarzähligen Achsen nach.

Zusammenfassung. Es wird das Voigtsche Prinzip der Ableitung der Kristallsymmetrie aus den »Deckbewegungen« kristallographisch veranschaulicht.

Mit diesem Prinzip werden streng einheitlich alle Symmetriemöglichkeiten abgeleitet.

Die gegebene Ableitung gestattet eine eindeutige Festlegung des Begriffes »Kristallsystem«.

1) H. Tertsch, Zbl. Min. 1916, 175.

Eingegangen am 9. November 1939.

## Kalkspatskelette aus dem Quecksilberbergbau Stockenboi, Kärnten.

Von J. Robitsch, Leoben.

Mitt. aus dem Min. Inst. d. Mont. Hochschule Leoben.

Wohlausgebildete Skelette von Kalkspat sind bisher nur künstlich bekannt geworden. L. Bourgeois (Z. Kristallogr. 8 (1884) 403) erhielt solche in schneekristallähnlichen sechsstrahligen Sternen aus dem  $\text{CaCO}_3$ -Schmelzfluß. Bei den zahlreichen Versuchen unter natürlichen Bedingungen, die von Vater, Rose, Credner, Link u. a., vor allem zur Untersuchung des Einflusses von Lösungsgenossen auf die Kristallisation des Kalziumkarbonates, angestellt wurden, sind anscheinend nie bemerkenswertere skelettische Gebilde entstanden.

Die in Fig. 1 sichtbaren dreiflügeligen Spieße und Säulchen entstehen durch vorseilendes Wachstum der Spitze und der Polkanten eines negativen Rhomboeders. Sie sind ein Gegenstück zu den recht häufigen sattelförmigen Kristallen des

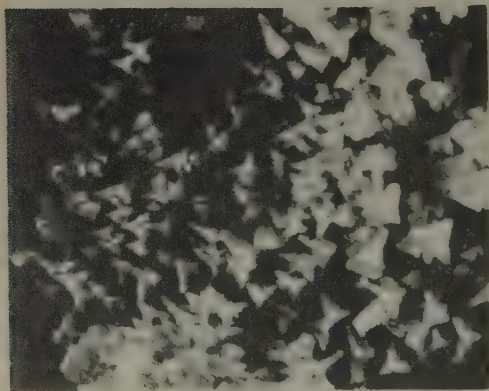


Fig. 1. Kopfbild. Vergr. 5fach.

Dolomites, bei denen die Mittelkanten und Äquatortrecken des Grundrhomboeders vorseilen, während die Pole zurückbleiben.

Die Tracht besteht ausschließlich aus den 6 Flächen eines negativen Rhomboeders, die in zahlreichen Stufen die Gestalt umhüllen. Den gestuften Begrenzungsflächen der Skelette irgendeine Indices zuzuteilen, ist auch mit Hilfe des Anlegegoniometers nicht möglich, da sie gewölbt

sind. Die Flächen des Trachtrhomboeders liefern Schimmerreflexe, deren Helligkeitsmaximum um  $e$  (0112) mit einer Abweichung von  $\pm 4^\circ$  schwankt.

Die scheinbar hemimorphe Symmetrie der Säulchen ist aus dem nur einseitig möglichen Wachstum zu erklären. An den gestuften Seitenflächen wird aber durch Auftreten aller 6 Flächen des Trachtrhomboeders bereits die volle Symmetrie sichtbar. Stellenweise zeigt sie sich auch an den unteren Enden der Säulchen als volle Symmetrie der Gestalt, indem die Kanten von einspringenden Flächen abgelöst werden und umgekehrt.

Die Aufnahme (Fig. 1) zeigt auch den Übergang zur normalen kristallographischen Ausbildung durch Ausfüllung der einspringenden Winkel und Bildung annähernd hexagonaler Querschnitte bei den Säulchen.

Die Skelette fand O. Friedrich anlässlich einer montangeologischen Grubenaufnahme in einem lange nicht mehr betretenen Querschlag (vom Josefilager auf das Marienlager, 2. Lauf) des alten Quecksilberbergbaues Stockenboi in Kärnten. Die Sohle dieser Strecke ist, ähnlich wie der von Kalksinter überzogene östliche Ulm, auf etliche Meter mit einer fast geschlossenen Kalkspatdecke überzogen. Nicht vollkommen geschlossene Partien zeigen die Skelette noch im Tropfwasser stehend und emporsprießend. Daneben entstehen durch Weiterwachsen der Skelette an der Oberfläche der Mutterlauge und Ansetzen zahlreicher neuer Keime an dieser, geschlossene Decken über den vereinzelt tragenden Skeletten (Fig. 2). Die Lücken zwischen den Säulchen und Spießen darunter werden erst allmählich ausgefüllt.

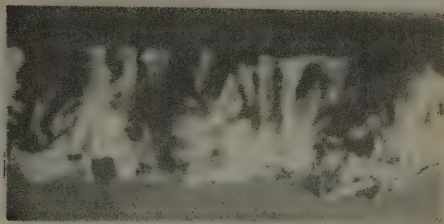


Fig. 2. Seitenansicht eines abgehobenen Krustenstückes, an dem die Deckenbildung sichtbar wird. Nat. Gr.

An Lösungsgenossen, die diese ungewöhnliche Ausbildung verursacht haben können, kommen *Hg*, *Fe*, *Mg*, und von Anionen  $SO_4$  in Frage.

Unterlagen nach Hintze's Handbuch d. Min. 1930 und Rosenbusch-Mügge, Mikr. Physiographie 1927.

Prof. O. Friedrich sei für die Überlassung des Materiales und die Bereitstellung seiner Bücherei und Photoeinrichtung bestens gedankt.

Eingegangen am 23. Oktober 1939.

## Bemerkungen zu der Arbeit von A. P. Honess and J. R. Jones: "Etch figure investigations with optically active solvents".

Von W. Nowacki, Bern.

In dieser Arbeit (5) führen die Autoren sehr schöne Ätzversuche hauptsächlich an Calcit an. Aus der Tatsache, daß zwei bezüglich einer Spiegelebene der Kristallklasse  $D_{3d} - \bar{3}m$ , welche man dem Calcit zugeschrieben hat, symmetrisch gelegene Skalenoiderflächen beim Ätzen mit einer bestimmten, isotropen, optisch aktiven Lösung ganz verschiedene, nicht enantiomorphe Ätzfiguren ergeben, und daß auf den Rhomboederflächen Ätzfiguren der Symmetrie  $C_1 - 1$  entstehen, glauben Honess und Jones auf die Klasse  $D_3$  schließen zu müssen, wobei sie ihre Argumente durch Betrachtungen über die Calcitstruktur zu bekräftigen versuchen.

Nun ist dieses Problem doch wohl durch die Versuche von A. Hettich (2), den Einwand von J. J. P. Valetton (7), die daran anschließende Richtigstellung durch A. Hettich (3) und G. Friedel (1) und die darauf



folgenden Arbeiten von L. Royer (6) u. a. (4, 8) als gelöst zu betrachten. — Bei einem kristallphysikalischen Versuch muß man sich bewußt sein, daß die Symmetrie der beobachteten Erscheinung durch die Symmetrie des Kristalles, die Symmetrie des untersuchenden Vorganges und die Symmetrie der Versuchsanordnung zusammen bedingt ist. Die letzte Symmetrie kommt hier nicht in Frage. Hingegen kann das Fehlen einer Spiegelebene bei einem optisch aktiven Stoffe eine Verminderung der Flächensymmetrie ( $C_s - m \rightarrow C_1 - 1$ ) hervorrufen; die Ätzfigur muß aber nicht unter allen Umständen asymmetrisch werden, wie dies auch Honess und Jones auf der (0004)-Fläche des Calcites beobachteten.

Etwas ähnliches haben wir bei der Kristallklassenbestimmung mittels Röntgenstrahlen vor uns, wo der Interferenzvorgang als solcher als zentrosymmetrisch angenommen wird (Satz von Friedel), wodurch Klassen, die sich nur durch das Fehlen oder Vorhandensein eines Symmetrie-zentrums unterscheiden, für die Laue-Symmetrie in eine Abteilung (Hologruppe) zu fallen kommen. Hier ist die Wirkung des untersuchenden Vorganges symmetri erhöhend (hinzufügen eines Symmetrie-zentrums), beim Ätzen mit optisch aktiven Mitteln symmetri erniedrigend. Die Versuche von Honess und Jones lassen sich also auch unter der Annahme der Zugehörigkeit des Calcites zur Klasse  $D_{3d} - 3m$  verstehen. (Die Motivierung mittels der Struktur scheint mir fragwürdig.)

#### Literatur.

1. G. Friedel, C. R. 184 (1927) 789.
2. A. Hettich, Z. Kristallogr. 64 (1926) 265; K. F. Herzfeld u. H. Hettich, Z. Physik 38 (1926) 1.
3. K. F. Herzfeld u. A. Hettich, Z. Physik 40 (1927) 327.
4. H. Himmel u. W. Kleber, Neues J. Mineral., Geol., Paläont. [A] BBd. 72 (1937) 347, mit Literaturangaben.
5. A. P. Honess and J. R. Jones, Bull. Amer. Geol. Soc. 48 (1937) 667.
6. L. Royer, C. R. 188 (1929) 1476 u. ff.
7. J. J. P. Valetton, Z. Physik 39 (1926) 69.
8. E. T. Wherry, Amer. Min. 23 (1938) 156.

Bern (Schweiz), den 15. Dezember 1939. Mineralogisches Institut der Universität.

Eingegangen am 18. Dezember 1939.

## Bücherbesprechungen.

Karl Beurlen, **Erd- und Lebensgeschichte**. 4. Aufl. Eine Einführung in die historische Geologie. Verlag Quelle & Meyer, Leipzig 1939. 474 Seiten mit 277 Abbildungen und 29 Tabellen. Preis geb. 15 RM.

Das Buch soll eine Einführung in die Erdgeschichte darstellen, unter besonderer Berücksichtigung von Mitteleuropa. Stratigraphie und Paläontologie haben vor der Tektonik den Vorrang. In den Grundlagen der erdgeschichtlichen Forschung umfaßt das Kapitel »Der stoffliche Aufbau des Erdkörpers, Tiefengesteine, Vulkanismus« nur 13 Seiten, Tektonik und Metamorphose 17 Seiten, Lithologie der Sedimente fast 80 Seiten. Hierauf folgt in einem zweiten Teil (nach kurzen Bemerkungen über die geologische Zeitrechnung) die Geschichte der Erde und des Lebens) Urgebirge, Schwarzschieferformation, Grauwackenformation, Rotsandsteinformation, Oolith- und Kreideformation, junge Lockergesteine).

Unzweifelhaft ist die der Darstellung zugrunde liegende Idee originell und begrüßenswert. Zum Inhalte selbst werden sich in erster Linie Stratigraphen und Paläontologen zu äußern haben. Der Mineralog und Petrograph, der in unserer Zeitschrift zu Worte zu kommen hat, wird bedauern, daß die magmatischen Vorgänge, die Mineralbildungsvorgänge im allgemeinen und die Umwandlungsvorgänge, die zusammen mit den tektonischen Erscheinungen einen wesentlichen Teil der Erdgeschichte ausmachen, zu stark zurücktreten, und nicht immer von modernen Gesichtspunkten aus behandelt werden. Auch für eine Erd- und Lebensgeschichte scheint dem Referenten das Gleichgewicht zu einseitig nach der stratigraphisch-paläontologischen Seite verschoben zu sein. Daß der Verfasser auf diesem vernachlässigten Gebiet nicht aktiver Forscher ist, geht aus verschiedenen Versehen hervor. An Einzelheiten seien beispielhaft erwähnt: die falsche Definition von Lamprophyr (Seite 18), die Betrachtung der Metamorphose unter dem starren Begriff der »Tiefenstufen« (Seite 111, 112), merkwürdige Sätze, wie »In der Längsachse der einzelnen Gesteinskomponenten sind die bevorzugten Bewegungsflächen, so daß hier Schwächestellen sind, nach denen das Gestein zerbricht« (Seite 113), falsche Mineralformeln, wie z. B. für Muskowit (Seite 116) usw. Derartige Mißverständnisse sind umsomehr zu bedauern, als sich nach Umfang und Stoffauswahl das Buch unzweifelhaft in erster Linie an Akademiker wendet, denen bewußt sein muß, daß eine sichere mineralogisch-petrographische Grundlage Ausgangspunkt für jegliche geologische Forschung zu sein hat.

Paul Niggli.

C. C. Beringer, **Das Werden des erdgeschichtlichen Weltbildes im Spiegel großer Naturforscher und Denker aus zwei Jahrhunderten**. Verlag Ferdinand Enke, Stuttgart 1939. 88 Seiten, Format Gr. 8°. Brosch. Preis 4 RM.

Der letzte Abschnitt des Vorwortes umreißt Zweck, Ziel und Art dieser Darstellung. Er lautet: »Mehr und mehr ringt sich heute in der Wissenschaft von der Geschichte der Erde und des Lebens die Anerkennung ihres organischen und historischen Charakters durch, entsprechend

dem Vordringen des Vitalismus, des Organismusgedankens in der Biologie. Auch die vorliegende Darstellung ist vom Standpunkt eines organischen Historismus aus gegeben worden, wie er in einer in Vorbereitung befindlichen Tiergeschichte begründet werden soll. Wenn die Darstellung manchem Leser deshalb zu subjektiv erscheinen sollte, so wäre darauf hinzuweisen, daß die großen Forscher ausführlich selbst zu Worte kommen. Dadurch wird doch eine gewisse Objektivität gewahrt. Zu erwähnen wäre noch, daß die Ära Lyell—Darwin als das phlegmatische Zeitalter (!) bezeichnet wird und u. a. Schelling, Hegel, Schopenhauer und Nietzsche im Schlußabschnitt zu Worte kommen. Dieser Teil betitelt sich: »Das Werden des erdgeschichtlichen Weltbildes als metaphysisches Problem«, während der erste Teil das Werden des erdgeschichtlichen Weltbildes als naturhistorisches Problem behandelt. Paul Niggli.

**W. Biltz, Ausführung qualitativer Analysen.** Verlag Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig 1939. 5. Auflage. X, 180 Seiten mit 14 Abb. Format 8°. Preis geb. 9.60 RM.

Sicherlich genügt für unsere Leser ein Hinweis, daß dieses besteingeführte Buch in der 5. Auflage erschienen ist. Sie ist wesentlich erweitert worden. Für den Mineralogen ist besonders wichtig, daß die Analyse auf trockenem Wege (allgemeine Lötrohrprobe) ziemlich ausführlich behandelt wird, und ein Anhang auch Analysenvorschläge für besondere Fälle (z. B. Metallanalyse) enthält. Eine Tafel zeigt charakteristische Niederschläge in Mikrophotographien. Die Heranziehung des Polarisationsmikroskopes zur Diagnose (»Wie erhält man optische Daten«) könnte vielleicht der 6. Auflage beigegeben werden, denn der Chemiker muß sich ja immer mehr mit den scharfen Diagnosemöglichkeiten kristalliner Substanzen (Fällungsprodukte usw.) vertraut machen. Diese 6. Auflage wird dem trefflichen Buch, daß in erster Linie vom »Stil der qualitativen Analyse« handelt, bald beschieden sein. Paul Niggli.

**E. Albers-Schönberg, Hochfrequenz-Keramik.** Aus: »Industrielle Keramik, Sammlung von Einzeldarstellungen zur keramischen Fabrikationstechnik«, herausgegeben von W. Steger. Bd. II. Verlag Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig 1939. XI, 171 Seiten mit 97 Abb. 8°. Preis geb. 12 RM., brosch. 11 RM.

Der erste Teil behandelt die Rohstoffgrundlage (Steatite, Kondensatorbaustoffe, wie  $TiO_2$ , Werkstoffe kleiner Wärmedehnung, feinporöse Werkstoffe). Im zweiten Teil werden von A. Ungewiß die Fertigungsverfahren, im dritten Teil von H. Handrek die Verbindungsverfahren keramischer Hochfrequenz-Isolierstoffe mit Metall und Glas besprochen. Der vierte Teil handelt von den physikalischen Eigenschaften der Stoffe (Bearbeiter W. Soyck). Die allgemeine Verwendung wird im fünften Teil besprochen (ebenfalls von W. Soyck), während der sechste Teil speziell Hochfrequenzkondensatoren berücksichtigt (H. Handrek). Dem Mineralogen ist dieses Buch zu empfehlen. Es macht ihn mit einem neuen Anwendungsgebiet von Rohstoffen bekannt. Zweifellos wird eine verständnisvolle Zusammenarbeit von Mineralogen und Ingenieuren die Hochfrequenz-

Keramik mächtig fördern können. Anregungen hierfür erhält man bereits beim Durchblättern dieses in erster Linie für Elektroingenieure und Keramiker bestimmten Werkes.

Paul Niggli.

E. H. Davison, **Field Determination of rocks.** 87 Seiten mit mehreren Figuren und 18 photographischen Abbildungen. London 1938, Chapman & Hall Ltd.

Das Büchlein ist für den Prospektor und Feldgeologen bestimmt. Es gibt für Eruptivgesteine eine gute Übersicht der hauptsächlichsten Gesteinsvarietäten, während metamorphe Gesteine und Sedimente weniger eingehend behandelt werden. Übersichtliche Gesamttabellen zum Bestimmen gesteinsbildender Mineralien und Gesteine fehlen, was dem Anfänger mancherlei Schwierigkeiten bereiten wird. Als Lese- und Hilfsbuch für Prospektoren und Sammler wird es seine Dienste leisten.

Paul Niggli.



## Strukturbericht:

### 23. Titelsammlung.

(1. Oktober 1939 bis 15. Dezember 1939.)

Bearbeitet von P. Niggli (Zürich) und W. Nowacki (Bern)  
unter Mitwirkung von Fachgenossen.

#### I. Allgemeiner Teil.

□ bedeutet Ausgabe in Buchform.

##### 1. Allgemeine Strukturlehre und physikalisch-chemische Grundlagen.

Ph. H. Abelson, The identification of characteristic X-rays associated with radioactive decay. *Physic. Rev.* [2] **56** (1939) 753–757, 2 Fig.

E. Amaldi and F. Rasetti, Internal conversion of gamma and X-rays from radium D. *Ricerca sci.* **10**, 441–444 [zit. nach CA. **33** (1939) 9430<sup>7</sup>]. — Radiation emitted by gadolinium on capture of slow neutrons. *ib.* 445–448.

D. Balarew und N. Kolarow, Der disperse Bau der festen Realkristall-systeme und seine thermodynamische Begründung. II. *Kolloid. Z.* **88** (1939) 288–290.

□ R. Becker und W. Döring, Ferromagnetismus. 319 Abb., 440 S., Berlin, J. Springer, 1939.

L. Bieberbach, Über die Inhalts-gleichheit der Brillouinschen Zonen. *Monatsh. f. Math.* **48** (1939) 509–515, 2 Fig. — *Identität von Wirkungsbereich und Brillouin-Zone.*

J. M. Bijvoet en C. H. MacGillavry, Over de verstrooiing van röntgen- en elektronenstralen aan kristallen. I. Theorie van de structuur bepaling. II. Resultaten der röntgenanalyse. Verstrooiend vermogen der atomen. Afbuiging van elektronenstralen. III. Dynamische theorie. Kossel- en Kikuchi-lijnen. *Nederl. Tijd-*

*schr. Natuurkd.* **1939**, 264–274, 281 bis 298, 304–314.

M. Blackman, On anomalous vibrational spectra. *Proc. Roy. Soc. London* [A] **164** (1938) 62–79. — *Theor. Abh.*

G. Bradistilov, Zur Berechnung der elektrostatischen Potentiale im Fluoritgitter. *Z. Kristallogr.* [A] **102** (1939) 26–46.

R. Brill, C. Hermann, Cl. Peters, Studien über chemische Bindung mittels Fourieranalyse. III. (Die Bindung im Quarz.) *Naturw.* **27** (1939) 676–677, 2 Fig. — IV. (Die Sauerstoffbindung im Oxalsäuredihydrat.) *ib.* 677–678, 2 Fig. — *Übergang hetero-homöopolare Bindung beim Quarz.*

N. A. Brilliantov and V. D. Startsev, Plastic deformation. *J. exp. theor. Phys. USSR.* **9**, 592–594 [zit. nach CA. **33** (1939) 9076<sup>3</sup>].

□ British Museum (Natural History). Crystal symmetry: an introduction to modern knowledge of inorganic crystal structures. Demy 8 vo. Pp. vi + 24 + 2 plates. London: British Museum (Natural History). 1939. 6 d.

H. E. Buckley, Problems connected with crystal growth. *Mem. Proc. Manchester Lit. and Phil. Soc.* **83** (1938–39) 34–62 [zit. nach CA. **33** (1939) 9076<sup>3</sup>].

R. C. Buehl and A. v. Hippel, The electrical breakdown strength of ionic

crystals as a function of temperature. *Physic. Rev.* [2] **56** (1939) 941–947, 40 Fig.

V. Caglioti and G. Giacomello, Nature of the "chemical bond". III. Structure of molecular complexes. *Ricerca sci.* **10** (1939) 271–272 [zit. nach CA. **33** (1939) 90627].

T. S. Chang, The number of configurations of an assembly with long-distance order. *Proc. Roy. Soc. London* [A] **173** (1939) 48–58.

□ J. A. Crowther, Iones, electrons and ionizing radiations. 7th ed., 348 pp., 14×23 cms. New York, Longmans, Green & Co., 1939, \$ 4.00.

□ Crystal symmetry. Introduction to modern knowledge of inorganic crystal structures. Cr. 8vo. Pp. 21. 6d. net paper. British Museum Nat. Hist. Oxford U. P.

□ Ergebnisse der exakten Naturwissenschaften, redig. in Gemeinschaft mit F. Hund von F. Trendelenburg. 18. Bd., mit 125 Abb., 388 S., Berlin, Verlag J. Springer, 1939, SFr. 43.20.

E. Fues, Die Ausbreitungsfläche skalarer Wellen im gitterartigen Medium. *Ann. Physik* [5] **36** (1939) 209–226, 17 Fig.

T. Fujiwara, Fine structure of the dark-light X-ray diffraction line obtained by convergent X-rays. *J. Sci. Hiroshima Univ.* [A] **9** (1939) 233–239, 23 Fig.

M. N. Godlevsky and A. V. Nemilova, Literature on crystallography, mineralogy and geochemistry for 1937 (USSR.) *Schriften d. allruss. Min. Ges.* **47** (1938) 549–581. — *Ausführl. Bibl. in russ. u. engl. Sprache.*

R. Haul und Th. Schoon, Ein experimenteller Beitrag zur Frage der Elementarbereiche des Ferromagnetismus. *Angew. Chem.* **52** (1939) 496 (Vortragsreferat).

K.-H. Hellwege, Über die Auswahl-

regeln und ihre Durchbrechung in den Linienspektren von Kristallen. *Angew. Chem.* **52** (1939) 620 (Vortragsreferat).

M. H. Hey, On the presentation of chemical analyses of minerals. *Min. Mag.* **25** (1939) 402–412.

R. Hosemann, Theorie der Röntgenstrahlenstreuung an Partikelhaufen. Aufstellung des Aggregationsdiagrammes. *Z. Physik* **113** (1939) 751–768, 4 Fig.

R. Hosemann, Neues röntgenographisches Verfahren zur Bestimmung des submikroskopischen Feinbaues eines Stoffes. Diskussion des Zellulosemodells. *Ann. Physik* [5] **36** (1939) 133–169, 30 Fig.

M. L. Huggins, Hydrogen bridges in organic compounds. *J. org. Chem.* **1** (1936) 407–456.

F. Hund, Die chemische Kraft als Wirkung eines Materiefeldes. *Ann. Physik* [5] **36** (1939) 319–327, 2 Fig.

T. Huziwara, Fine structure of the dark-light X-ray diffraction line obtained by convergent X-rays. *J. Sci. Hiroshima Univ.* **9** A (1939) 233–239 [zit. nach CA. **33** (1939) 9130<sup>3</sup>].

R. Jagitsch, Fehlbauerscheinungen fester Stoffe, untersucht an Manganoxiden nach der Hahnschen Emaniermethode. *Z. physik. Chem.* [B] **44** (1939) 209–215, 3 Fig.

G. E. M. Jauncey, Theory of the diffuse scattering of X-rays by crystals in the region of the *K* critical absorption wave-length. *Physic. Rev.* [2] **56** (1939) 644–651, 3 Fig.

R. P. Johnson, Luminescence of sulphide and silicate phosphors. *J. opt. Soc. America* **29** (1939) 387–391, 2 Fig.

R. P. Johnson, A note on the hole theory of diffusion. *Physic. Rev.* [2] **56** (1939) 814–818, 1 Fig.

□ G. Joos, Lehrbuch der theoretischen Physik. 3. verb. A. 1939, XVIII, 704 S., 176 Abb., Lw. RM. 24. — Akadem. Verlagsgesellschaft, Lpz.

□ G. Joos, Die sichtbaren und ultravioletten Spektren fester Körper. *Erg. d. exakten Naturwiss.* Bd. 18 (1939) 78–98, 15 Fig. J. Springer, Berlin.

F. Kaner, Calculation of the surface energy and the energy of twinning of calcite. *J. exp. theor. Phys. USSR.* 9 (1939) 218–222 [zit. nach CA. 33 (1939) 7640<sup>3</sup>].

J. A. A. Ketelaar, Coöperative phenomena incidental to transition to a solid state. *Chem. Weekbl.* 36 (1939) 499–502 [zit. nach CA. 33 (1939) 8467<sup>2</sup>].

□ F. Kirchner, Die atomaren Konstanten  $e$ ,  $m$  und  $h$ . *Erg. d. exakten Naturwiss.* Bd. 18 (1939) 26–77, 14 Fig. J. Springer, Berlin.

J. G. Kirkwood, Remarks on the hole theory of condensation. *J. chem. Physics* 7 (1939) 908–911.

G. H. Klammer, Fijnstructuur van röntgenabsorptiekanten I en II. *Nederl. Tijdschr. Natuurkd.* 1939, 225–233, 241 bis 252.

W. Klemm, Magnetismus und Chemie. *Angew. Chem.* 52 (1939) 493–495.

M. Kohler, Untersuchungen über den Einfluß der Temperatur auf die Röntgeninterferenzen an einatomigen hexagonalen Kristallen. *Ann. Physik* [5] 36 (1939) 227–238, 3 Fig.

K. W. F. Kohlrausch, Was leistet der Ramaneffekt bei der Konstitutionsermittlung? *Österreichische Chem.-Ztg.* 42 (1939) 345–350.

E. Kordes, Die Ermittlung von Atomabständen aus der Lichtbrechung. I. Mitteilung. Über eine einfache Beziehung zwischen Ionenrefraktion, Ionenradius und Ordnungszahl der Elemente. *Z. physik. Chem. [B]* 44 (1939) 249–260.

E. Kordes, Die Ermittlung von Atomabständen aus der Lichtbrechung. II. Mitteilung. *Z. physik. Chem. [B]* 44 (1939) 327–343, 1 Fig.

W. Kossel, Raumgitterinterferenzen und Resonanzvorgänge. *Ann. Physik* [5] 36 (1939) 189–193, 1 Fig.

W. Kossel, Max v. Laue zu seinem sechzigsten Geburtstag am 9. Oktober 1939. *Z. physik. chem. Unterr.* 52 (1939) 177–180, Bild.

□ R. de L. Kronig, De vaste toestand. J. B. Wolters, Groningen, 15 S., 1939. — *Antrittsvorlesung.*

H.-R. Kruyt, La structure des gels colloïdaux. *Chimie et Industrie* 42 (1939) 587 (79 T) bis 603 (95 T), 9 Fig.

E. Lamla, Zur Frage der Umweganregung bei Röntgenstrahlinterferenzen. *Ann. Physik* [5] 36 (1939) 194–208, 2 Fig. — *Theor. Abh.*

I. M. Lifshits, Theory of solid solutions. I. Correlation in solid solutions. *J. exp. theor. Phys. USSR.* 9 (1939) 481 bis 499. — II. Scattering of X-rays by solid solutions. *ib.* 500–511 [zit. nach CA. 33 (1939) 8076<sup>3</sup>].

I. M. Lifshits, Effect of lattice distortion on the X-ray scattering of solid solutions. *J. exp. theor. Phys. USSR.* 8 (1938) 959–977 [zit. nach CA. 33 (1939) 8076<sup>3</sup>].

F. Machatschki, Kristallchemienichtmetallischer anorganischer Stoffe. II. Bericht über die Fortschritte in den Jahren 1937–1938. *Naturw.* 27 (1939) 670–674, 685–693, 9 Fig.

F. Matossi, Temperatur- und Kopplungseinflüsse auf die Intensität ultraroter Oberschwingungen. *Physik Z.* 40 (1939) 323–331, 3 Fig.

J. E. Mayer and S. F. Streeter, Phase transitions. *J. chem. Physics* 11 (1939) 1019–1025, 3 Fig.

□ R. J. McKay and R. Worthington, Corrosion resistance of metals and alloys. A.C.S. Monograph No. 71, 492 pp., illustr. price \$ 7.00, Reinhold Publ. Corp., New York, 1939.

E. Mollwo, Über lichtelektrische Ersatzleitung in Alkalihalogenidkristallen. *Angew. Chem.* 52 (1939) 620 (Vortragsreferat).

G. Molière, Ausbau der quantenmechanischen Dispersionstheorie im Sinne



eines von M. v. Laue stammenden Ver-  
fahrens. Ann. Physik [5] **36** (1939) 265  
bis 274.

E. Moritz, Intensitätsmessungen an  
Gitterquelleninterferenzen. Angew. Chem.  
**52** (1939) 502 (Vortragsreferat).

R. S. Mulliken, Note on electronic  
states of diatomic carbon, and the carbon-  
carbon-bond. Physic. Rev. [2] **56** (1939)  
778—781.

I. V. Poroikov, Distribution of the  
diffusely scattered X-radiation within and  
without the scattering body. J. exp.  
theor. Phys. USSR. **8** (1938) 1305—1317  
[zit. nach CA. **33** (1939) 9129<sup>4</sup>].

R. D. Richtmyer, Theory of X-ray  
lines resulting from double ionization of  
the L-shell. Physic. Rev. [2] **56** (1939)  
857 (Vortragsreferat).

S. Z. Roginskii, The kinetics of  
crystal growth. Acta physicochim. URSS  
**10** (1939) 825—844 [zit. nach CA. **33** (1939)  
8072<sup>6</sup>].

R. Sauer, Fastreguläre Sechsecks-  
gewebe und fastreguläre Abbildungen.  
Monatsh. f. Math. **48** (1939) 389—399,  
2 Fig.

Th. Schoon und R. Haul, Bestim-  
mung von Kristallitgrößen aus der Ver-  
breiterung von Elektroneninterferenzen.  
Z. physik. Chem. [B] **44** (1939) 109—126,  
8 Fig.

K. Schäfer, Zur Theorie der Rota-  
tionsumwandlung. Z. physik. Chem. [B]  
**44** (1939) 127—162, 2 Fig.

J. K. Senior, Some aspects of mole-  
cular symmetry. J. org. Chem. **1** (1936)  
254—264.

G. Shearer, X-ray, their influence in  
pure and applied science. Brit. J. Radiol.  
**12** (1939) 419—431 [zit. nach CA. **33**  
(1939) 9129<sup>3</sup>].

A. Simon und G. Schulze, Beiträge  
zur Kenntnis der Konstitution der Ortho-  
phosphorsäure und ihrer Salze. Z. anorg.  
allg. Chem. **242** (1939) 313—368, 23 Fig.

□ A. Sommerfeld, Atombau und Spek-  
trallinien. Bd. II, 2 A. 820 S., Berlin,  
1939, geb. RM. 38.—.

J. M. Stevels, New aspects on the  
cohesion of simple compounds. III. Rec.  
Trav. chim. Pays-Bas **58** (1939) 931—940.

Ta-You-Wu, The vibrational spectra  
of 1,2 dihalogen ethanes and the question  
of internal rotation. J. chem. Physics **7**  
(1939) 965—970.

Yu. S. Terminasov, X-ray study of  
plastic deformation in crystals. J. tech.  
Phys. USSR. **9** (1939) 769—781; cf. J.  
tech. Phys. USSR. **7** (1937) No. 20—1  
[zit. nach CA. **33** (1939) 7638<sup>3</sup>].

A. R. Ubbelohde, Structure and  
thermal properties associated with some  
hydrogen bonds in crystals. III. Further  
examples of the isotope effect. Proc. Roy.  
Soc. London [A] **173** (1939) S 114.

C. F. v. Weizsäcker, Der zweite  
Hauptsatz und der Unterschied von Ver-  
gangenheit und Zukunft. Ann. Physik  
[5] **36** (1939) 275—283.

F. G. Wick, The effect of temperature  
and exposure to X-rays upon tribolumi-  
nescence. J. opt. Soc. America **29** (1939)  
407—412.

G. Ziessler, Messung des Extinktions-  
koeffizienten bei der Röntgenreflexion.  
Angew. Chem. **52** (1939) 501 (Vortrags-  
referat).

## 2. Quasikristalline Substanzen.

W. Dekeyser et J. A. Prins, Cristalli-  
sation par pulvérisation. Physica **6** (1939)  
1009—1010.

E. A. Hauser und H. H. Reynolds,  
Alteration of glasses to montmorillonite.  
Amer. Min. **24** (1939) 590—597.

R. E. Liesegang, Der Aggregat-  
zustand des Glases. Glastechn. Ber. **17**  
(1939) 269—271, 1 Fig.

A. Smekal, Über die Beziehung zwi-  
schen Viskosität und Elastizität amor-  
pher Stoffe. Z. physik. Chem. [B] **44**  
(1939) 286—298.



## 8. Flüssigkeiten.

R. N. Boyd and H. R. R. Wakeham, The effect of temperature on the structure of mercury. *J. chem. Physics* 7 (1939) 958–962, 5 Fig.

R. C. Davis and G. W. Stewart, The swarm structure of the liquid crystal, *p*-azoxyanisole. *Proc. Iowa Acad. Sci.* 45 (1938) 189 [zit. nach CA. 33 (1939) 7637<sup>1</sup>].

T. Dryński and R. Smoluchowski, A comparative study of the X-ray absorption edges of gaseous, liquid and solid  $GeCl_4$ . *Physica* 6 (1939) 929–940, 6 Fig.

G. G. Harvey, X-ray diffraction in liquid ethyl alcohol. *J. chem. Physics* 7 (1939) 878–880, 2 Fig.

H. Hildebrand, Order and disorder in pure liquids and solutions. *Science* 90 (1939) 1–8 [zit. nach CA. 33 (1939) 7164<sup>8</sup>].

J. G. Kirkwood, The dielectric polarization of polar liquids. *J. chem. Physics* 7 (1939) 911–919.

J. G. Kirkwood, Molecular distribution in liquids. *J. chem. Physics* 7 (1939) 919–925, 2 Fig.

G. W. Stewart, The variation in the structure of water in ionic solutions. *J. chem. Physics* 7 (1939) 869–877, 5 Fig.

## 4. Apparate und Methodik.

H. Arnfelt, Setting of crystals for single-crystal X-ray photographs. *Ark. Kemi, Mineral. Geol.* 18 B (1939) No. 9, 7 pp. [zit. nach CA. 33 (1939) 7639<sup>3</sup>].

G. W. Brindley, G. H. Atkinson, Effect of temperature on the intensity of X-ray reflections from copper. *Nature, London* 144 (1939) 477.

T. S. Buckley, Plaque for X-ray machines. *U. S. Pat.* 2,162,420, June 13 (1939) [zit. nach CA. 33 (1939) 7666<sup>4</sup>].

G. L. Clark and S. T. Gross, A new type of gnomonic ruler. *Science* 86 (1937) 272–273, 2 Fig. — *Anwendung bei Laue-Aufnahmen.*

J. Forman, Extremely bright spots on Coolidge tube target. *Nature, London* 144 (1939) 511, 1 Fig.

T. Fujiwara and D. Onoyama, Long curved X-ray spectral lines obtained by the method of convergent X-rays. *J. Sci. Hiroshima Univ. [A]* 9 (1939) 115–123, 10 Fig.

A. Goetz and A. Dember, Recording Bragg spectrometer for use between room temperature and helium temperature. *Physic. Rev. [2]* 56 (1939) 857 (Vortragsreferat).

F. E. Haworth, High dispersion X-ray spectrometer. *Bell. Lab. Record* 16 (1937) 66–69, 7 Fig.

I. Koga, M. Tatibana, Extremely bright spots on Coolidge tube target. *Nature, London* 144 (1939) 511, 1 Fig.

□ C. McNeill, Roentgen technique. Baltimore: Charles C. Thomas. 315 pp. \$ 5.00. 1939.

E. A. Owen, R. W. Williams, Effect of temperature on the intensity of X-ray reflections from gold. *Nature, London* 144 (1939) 477–478.

## 5. Beugung von Materiestrahlen.

E. A. Anderson and M. L. Fuller, Corrosion of zinc. *Metals Alloys* 10 (1939) 282–287, 1 Fig. — *Elektronenbeugungsaufnahmen.*

M. v. Ardenne, Zur Größe des Öffnungsfehlers beim Elektronenmikroskop. *Z. techn. Physik* 20 (1939) 289–290, 1 Fig.

M. v. Ardenne, Das Auflösungsvermögen photographischer Schichten für Elektronenstrahlung. *Z. Physik* 114 (1939) 379–388, 6 Fig.

L. A. Artsimovich and V. A. Khramov, Bremsstrahlung effect for high-energy electrons. *J. exp. theor. Phys. USSR.* 8 (1938) 913–929 [zit. nach CA. 33 (1939) 9118<sup>4</sup>].

J. Y. Beach, Electron-diffraction investigation of the structure of gas molecules. *Publ. Am. Assoc. Advancement Sci. No. 7, Recent Adv. in Surface Chem.*

and chem. Phys. 1939, 88—97 [zit. nach CA. 33 (1939) 8403\*].

J. Y. Beach and D. P. Stevenson, The electron diffraction investigation of the molecular structures of ethyl chloride, ethyl bromide, isopropyl chloride, isopropyl bromide, methyl chloroform and isocrotyl chloride. J. Amer. chem. Soc. 61 (1939) 2643—2651, 8 Fig. — *Abstände, Winkel*.

M. Blackmann, On the intensities of electron diffraction rings. Proc. Roy. Soc. London [A] 173 (1939) 68—82, 4 Fig.

G. I. Finch, Untersuchung von Oberflächen durch Elektronenbeugung. Bull. Soc. chim. Belgique 47 (1938) 823—843 [zit. nach CZ. 110 (1939) II, 2750].

G. I. Finch, Untersuchung von Oberflächen. Automobile Engr. 29 (1939) 289 bis 294 [zit. nach CZ. 110 (1939) II, 2750].

W. Franz, Elektroneninterferenzen im Magnetfeld. Angew. Chem. 52 (1939) 502 (Vortragsreferat).

Ya. Frenkel and S. Ryzhanov, Theory of the diffraction of electrons from crystals. J. exp. theor. Phys. USSR. 8 (1938) 1255—1266 [zit. nach CA. 33 (1939) 9449\*].

H. v. Halban jun. et P. Preiswerk, Preuve expérimentale de la diffraction des neutrons. C. R. Acad. Sci. Paris 203 (1936) 72, 2 Fig.

□ H. v. Halban jun. und P. Preiswerk, Über Neutronenbeugung. Kernphysik, hrsg. v. E. Bretscher, Berlin, J. Springer, 1936, 54—53, 2 Fig.

H. v. Halban jun. et P. Preiswerk, Recherches sur les neutrons lents. J. Physique Radium 8 (1937) 29.

K. Hoffmann, Grundzüge der optischen Abbildung durch Elektronen und Anwendungen (Elektronenmikroskopie) Kolloid Z. 89 (1939) 59—76, 32 Fig.

K. Kikuchi, A preliminary report on the polarization of electrons. Proc. physico-math. Soc. Japan [3] 21 (1939) 524 bis 527, 2 Fig.

□ O. Klemperer, Electron optics. vol. 4 of "Cambridge Physical Tracts". 407 pp., 47 figs. Cambridge Univ. Press. 1939. s. 6-net.

W. Kossel, Elektroneninterferenzen im konvergenten Bündel. Angew. Chem. 52 (1939) 502 (Vortragsreferat).

W. Kossel und G. Möllenstedt, Elektroneninterferenzen im konvergenten Bündel. Ann. Physik [5] 36 (1939) 413 bis 440, 26 Fig.

J. H. McMillen, Elastic electron scattering in gases. Rev. modern Physics 11 (1939) 84—110 [zit. nach CA. 33 (1939) 8403\*].

G. Menzer, Die Ursache des Fleckenreichtums der Elektronenaufnahmen geätzter Kristalle. Ann. Physik [5] 36 (1939) 239—248, 5 Fig.

D. P. Mitchell, Ph. N. Powers, Bragg reflection of slow neutrons. Physic. Rev. [2] 50 (1936) 486—487, 1 Fig.

Sh. Miyake, A study on the corrosion of iron by electron diffraction. Sci. Pap. Inst. physico. chem. Res. Tokyo 36 (1939) 363—370, 3 Fig.

G. A. Morton, E. G. Ramberg, Point projector electron microscope. Physic. Rev. [2] 56 (1939) 705, 1 Fig.

L. S. Ornstein, H. Brinkmann, A. Hauer and T. Tol, Photographic intensity-measurements of electron diffraction patterns. Physica 5 (1938) 693 bis 700, 5 Fig. — *E-Kurven für Cu und Ag*.

J. Picht, Bemerkungen zu einigen Fragen der Elektronenoptik (Elektronenlinse mit Zwischennetz, Elektronenspiegel, Immersionslinse). Ann. Physik [5] 36 (1939) 249—264.

A. Ravdel, Electron reflection from photoactive surfaces. J. exp. theor. Phys. USSR. 9 (1939) 551—554 [zit. nach CA. 33 (1939) 9448\*].

F. Rogowski, Untersuchung des Spiropentans mit Kathodenstrahlinterferenzen. Ber. Dtsch. chem. Ges. 72 (1939) 2021—2026, 2 Fig.

A. N. Ruilov, Diffraction of slow electrons by an aluminium single crystal. *J. exp. theor. Phys. USSR*. **9** (1939) 670 bis 680 [zit. nach *CA*. **33** (1939) 9417<sup>2</sup>].

Th. Schoon und R. Haul, Bestimmung von Kristallitgrößen aus der Verbreiterung von Elektroneninterferenzen. *Z. physik. Chem. [B]* **44** (1939) 109–126, 8 Fig.

D. P. Stevenson, H. D. Burnham and V. Schomaker, The molecular structure of acetaldehyde. *J. Amer. chem. Soc.* **61** (1939) 2922–2925, 2 Fig. — *Abstände, Winkel*.

D. P. Stevenson, J. E. LuValle and V. Schomaker, The structure of formaldehyde from electron diffraction. *J. Amer.*

*chem. Soc.* **61** (1939) 2508–2540, 2 Fig. — *Abstände, Winkel*.

B. P. Stevenson and V. Schomaker, The electron diffraction investigation of the molecular structures of the meso and racemic 2, 3-dibromobutanes. *J. Amer. chem. Soc.* **61** (1939) 3173–3176, 3 Fig. — *Abstände*.

R. Uyeda, Cathode-ray investigation of thin layers formed on some single crystals. II. Molybdenum oxide deposited on molybdenite by sublimation of  $MoO_3$  in vacuum. *Proc. physico-math. Soc. Japan* [3] **21** (1939) 517–523, 5 Fig.

P. R. Ward, Electron diffraction and its applications. Aluminium and non-ferrous. *Rev.* **4** (1938–39) 411–412 [zit. nach *CA*. **33** (1939) 8104<sup>1</sup>].

## II. Spezieller Teil.

### 1. Elemente. Legierungen.

G. Alavardov and S. Shavlo, X-ray investigation of the transformations in iron-palladium alloys at concentrations between 45 and 75 atomic %. *J. tech. Phys. USSR*. **9** (1939) 214–214 [zit. nach *CA*. **33** (1939) 7714<sup>6</sup>].

E. Amaldi and F. Rasetti, Internal conversion of gamma and X-rays from radium D. *Ricerca sci.* **10**, 111–114 [zit. nach *CA*. **33** (1939) 9430<sup>7</sup>]. — Radiation emitted by gadolinium on capture of slow neutrons. *ib.* 115–118.

V. S. Anastasevich and Ya. I. Frenkel, Formation of the ordered condition in an alloy of two metals. *J. exp. theor. Phys. USSR*. **9** (1939) 586–591 [zit. nach *CA*. **33** (1939) 9077<sup>7</sup>].

E. A. Anderson and M. L. Fuller, Corrosion of zinc. *Metals Alloys* **10** (1939) 282–287, 1 Fig. — *Elektronenbeugungsaufnahmen*.

Ch. S. Barrett and L. H. Levenson, The structure of aluminium after compression. *Am. Inst. Mining Met. Div., Tech. Pub. No. 1104*, 15 pp. (1939) [zit. nach *CA*. **33** (1939) 9231<sup>4</sup>].

□ A. Beck, Magnesium und seine Legierungen. Bearb. von 19 Autoren, hrsg. von A. Beck. 524 Abb., XVI, 520 S., 1939, J. Springer, Berlin, geb. RM. 56.70.

□ R. Becker und W. Döring, Ferromagnetismus. 319 Abb., 440 S., Berlin, J. Springer, 1939.

W. W. Beeman and H. Friedman, The X-ray *K* absorption edges of the elements *Fe* (26) to *Ge* (32). *Physic. Rev.* [2] **56** (1939) 392–405, 11 Fig.

H. Bommer, Kristallstruktur und magnetisches Verhalten des metallischen Holmiums. *Z. anorg. allg. Chem.* **242** (1939) 277–280, 1 Fig. — *Hex. dicht. Packg.*

R. N. Boyd and H. R. R. Wakeham, The effect of temperature on the structure of mercury. *J. chem. Physics* **7** (1939) 958–962, 5 Fig.

G. W. Brindley, G. H. Atkinson, Effect of temperature on the intensity of X-ray reflections from copper. *Nature, London* **144** (1939) 477.

W. Broniewski, St. Jelnicki und M. Skwara, Über die Struktur der



Kupfer-Aluminium-Legierungen. Ann. Acad. Sci. techn. Varsovie 5 (1938) 84—96 [zit. nach CZ. 110 (1939) II, 3245].

H. Bumm, Magnetisch-anomale Eigenschaften bei aushärtbaren Legierungen. Angew. Chem. 52 (1939) 496 (Vortragsreferat).

H. Bumm, Die Ausbildung binärer Überstrukturphasen unter dem Einfluß beschränkt löslicher Zusätze. Z. Metallk. 31 (1939) 318—321, 7 Fig.

□ R. M. Burns and A. E. Schuh, Protective coatings for metals. A. C. S. Monogr. Ser., Reinhold Publ. Corp., 407 pp., 89 fig., New York, 1939.

B. Cabrera, Sur le paramagnétisme des terres rares. J. Chim. physique 36 (1939) 237—255.

S. R. Das, Enantiotropic transition between  $S_\alpha$  and  $S_\beta$ . Science Culture 4 (1939) 664—665 [zit. nach CA. 33 (1939) 7655<sup>2</sup>].

U. Dehlinger, Metallkristalle. Umschau 43 (1939) 893—895, 4 Fig.

U. Dehlinger, Über die Physik der Stahlhärtung. Z. physik. chem. Unterr. 52 (1939) 129—133, 4 Fig. — Überblick.

A. F. Deming, Elasticity of lead crystals. Proc. Iowa Acad. Sci. 45 (1938) 207 [zit. nach CA. 33 (1939) 8072<sup>1</sup>].

S. Dobiński, M. Niesłuchowski, Selective oxidation of aluminium alloys. Nature, London 144 (1939) 540—541.

Ya. G. Dorfman and S. K. Sidorov, State of the nickel atom in the  $\gamma$ -phase of a nickel—zinc alloy. J. exp. theor. Phys. USSR. 9 (1939) 25—37 [zit. nach CA. 33 (1939) 7639<sup>9</sup>].

J. D. Fast, The transition point diagram of the zirconium—titanium system. Rec. Trav. chim. Pays-Bas 58 (1939) 973—983, 7 Fig. — Gitterkonstanten.

P. Fine, Normal modes of vibration of a body-centered cubic lattice. Physic. Rev. [2] 56 (1939) 852 (Vortragsreferat).

T. Fujiwara, A method of producing a long single-crystal wire of aluminium with any desired crystallographic axis.

J. Sci. Hiroshima Univ. [A] 9 (1939) 227 bis 231, 7 Fig.

H. J. Gough, Characterization of deformation and fracture of metals under static and fatigue stresses by X-ray examination. De Ingenieur 51 (1936) No. 34, 21—22; No. 38, 23—25 [zit. nach CA. 33 (1939) 9232<sup>3</sup>].

G. Grube, E. Oestreicher und O. Winkler, Das System Kupfer—Mangan. Z. Elektrochem. 45 (1939) 776—784, 8 Fig. — Gitterkonstanten.

G. Grube und O. Winkler, Die Struktur der  $\gamma$ -Mischkristalle im System Palladium—Mangan. Eine Berichtigung. Z. Elektrochem. 45 (1939) 784—787, 3 Fig. — Untersuchungen über  $\gamma$ - und  $\delta$ -Mn.

P. Gruzin und E. Kaminskii, Transformations of the  $\beta$ -phase of silver—zinc alloys. J. techn. Physics (USSR.) 8 (1938) 2069—2072 [zit. nach CA. 33 (1939) 6776<sup>5</sup>].

H. Haraldsen und E. Nyggard, Über magnetische Untersuchungen im System Chrom—Arsen. Angew. Chem. 52 (1939) 497 (Vortragsreferat).

M. Heimbrecht und W. Biltz, Zu Frage des Bestehens eines höheren Eisenphosphids. Z. anorg. allg. Chem. 242 (1939) 233—236, 1 Fig. — Pulveraufnahmen.

□ U. Hofmann, Graphit und Graphitverbindungen. Erg. d. exakten Naturwiss. Bd. 18 (1939) 229—256, 10 Fig.

G.-A. Homès, Recherches sur le mécanisme structural du comportement mécanique des métaux aux températures élevées. Rev. Métallurgie 36 (1939) 373 bis 387, 10 Fig.

A. W. Hothersall and C. E. Gardam, The structure and properties of bright nickel deposits. J. Electrodepositors Tech. Soc. 15 (1939) 127—140 [zit. nach CA. 33 (1939) 9149<sup>1</sup>].

A. Jucys, Self-consistent field with exchange for carbon. Proc. Roy. Soc. London [A] 173 (1939) 59—67.

E. Justi und M. Kohler, Über die elektrische Leitfähigkeit der Alkalimetalle



im Magnetfeld. Ann. Physik [5] **36** (1939) 349–356, 1 Fig.

□ J. A. Kies and G. W. Quick, Effect of service on impact resistance, X-ray diffraction patterns, and microstructure of 25S aluminium alloy. Rep. No. 659, Nat. Advis. Com. for Aeronautics, Washington, Govern. Print. Office, 1939, 40 cents.

W. H. Kliever, The intensities of the K-series X-ray lines of tungsten and platinum. Physic. Rev. [2] **56** (1939) 387–391, 2 Fig.

M. Kohler, Untersuchungen über den Einfluß der Temperatur auf die Röntgeninterferenzen an einatomigen hexagonalen Kristallen. Ann. Physik [5] **36** (1939) 227–238, 3 Fig.

A. F. Kolesnikov, New gliding planes in zinc. J. exp. theor. Phys. USSR. **8** (1938) 1034–1038 [zit. nach CA. **33** (1939) 7639<sup>a</sup>].

G. Komovskii and N. Abrikosov, Behavior of intermetallic phases when alloyed with other metals. J. tech. Physics (USSR.) **8** (1938) 2073–2084 [zit. nach CA. **33** (1939) 6770<sup>a</sup>].

A. I. Kostarew, Theory of the absorption of X-rays by metals. J. exp. theor. Phys. USSR. **9** (1939) 267–279 [zit. nach CA. **33** (1939) 8410<sup>a</sup>].

E. H. Kraus and Ch. B. Slawson, Variation of hardness in the diamond. Amer. Min. **24** (1939) 661–676, 28 Fig. — *Beziehung zur Struktur*.

K. S. Krishnan, N. Ganguli, Large anisotropy of the electrical conductivity of graphite. Nature, London **144** (1939) 667.

C. J. Ksanda and E. P. Henderson, Identification of diamond in the Canyon Diablo iron. Amer. Min. **24** (1939) 677 bis 680, 2 Fig.

O. Kubaschewski und A. Walter, Neuere Erfahrungen und Ergebnisse bei der Hochtemperaturcalorimetrie der Legierungen. Angew. Chem. **52** (1939) 501 (Vortragsreferat).

G. Kurdyumov, V. Miretskii and T. Stelletskaya, Transformations in eutectoidal alloys of copper–aluminium. V. Structure of the martensite phase  $\gamma'$  and the mechanism of the transition  $\beta_1 \rightarrow \gamma'$ . J. techn. Physics (USSR.) **8** (1938) 1959–1972 [zit. nach CA. **33** (1939) 6774<sup>a</sup>].

V. G. Kuznetsov and N. N. Evseeva, X-ray investigation of the alloys of iron with manganese and carbon. J. appl. Chem. (USSR.) **12** (1939) 406–414 (in French, 414) [zit. nach CA. **33** (1939) 6775<sup>a</sup>].

F. Laves, H. J. Wallbaum, Zur Kristallchemie von Titan-Legierungen. Naturwiss. **27** (1939) 674–675.

S. T. Martin, On the thermionic and adsorptive of the surfaces of a tungsten single crystal. Physic. Rev. [2] **56** (1939) 947–959, 7 Fig.

M. F. Monning, Electronic energy bands in metallic tungsten. Physic. Rev. [2] **56** (1939) 787–798, 7 Fig.

J. W. McGrath, The  $M_1$  and  $M_2$  X-ray absorption edges of lead. Physic. Rev. [2] **56** (1939) 765–767, 1 Fig.

□ R. J. McKay and R. Worthington, Corrosion resistance of metals and alloys. A. C. S. Monograph No. 71, 492 pp., illustr. price \$ 7.00, Reinhold Publ. Corp. New York, 1939.

E. M. McNatt, X-ray dispersion and atomic electron cloud distortion in zinc crystals. Physic. Rev. [2] **56** (1939) 406 bis 413, 5 Fig.

H. D. Megaw, The density and compressibility of solid hydrogen and deuterium at 4.2° K. Phil. Mag. [7] **28** (1939) 129–147, 4 Fig.

R. F. Mehl and F. N. Rhines, Simultaneous diffusion of nickel and silicon in solid copper. Metals Tech. **6** (1939) T. P. No. 1072, 12 pp. [zit. nach MA. **10** (1939) MA 616].

Sh. Miyake, A study on the corrosion of iron by electron diffraction. Sci. Pap.

Inst. phys. chem. Res. Tokyo **36** (1939) 363—370, 3 Fig.

H. G. Müller, Eine Dauermagnetlegierung mit anisotropen magnetischen Eigenschaften. *Angew. Chem.* **52** (1939) 496 (Vortragsreferat).

H. G. Müller, Rekristallisationstexturen der flächenzentrierten Eisen-Nickel-Kupfer-Legierungen. *Z. Metallk.* **31** (1939) 322—325, 7 Fig.

L. Mullins and J. W. Rodgers, An investigation of cold-worked poly-crystalline alpha-iron. *Proc. Roy. Soc. London [A]* **173** (1939) S 111—S 112.

E. A. Owen and B. D. Burns, Crystal-structure of a natural nickel-iron alloy. *Min. Mag.* **25** (1939) 415—424, 2 Fig. — *Gitterkonstanten von Awaruit*.

E. A. Owen, R. W. Williams, Effect of temperature on the intensity of X-ray reflections from gold. *Nature, London* **144** (1939) 477—478.

W. Polaczek, Untersuchungen über die Röntgenabsorptionsspektren der M-Serie der Elemente Gold, Thallium, Blei, Wismut, Thorium und Uran. *Sitz. Akad. Wiss. Wien, math.-nat. Kl., Abt. II a*, **148** (1939) 81—87, 7 Fig.

G. V. Raynor, The lattice spacings of the primary solid solutions of silver, cadmium and indium in magnesium. *Proc. Roy. Soc. London [A]* **173** (1939) S 116.

M. Rouault (Simone Boudin), Spectre *L* du tungstène (74). *Raies fortes. C. R. Acad. Sci. Paris* **209** (1939) 650—651.

A. N. Ruilov, Diffraction of slow electrons by an aluminium single crystal. *J. exp. theor. Phys. USSR.* **9** (1939) 670 bis 680 [zit. nach CA. **33** (1939) 9417<sup>2</sup>].

A. Schneider, Die Änderung der Aktivierungswärme der Mischphase *AuCu* beim Übergang vom geordneten in den ungeordneten Zustand. *Angew. Chem.* **52** (1939) 501 (Vortragsreferat).

H. Schüler, H. Gollnow und E. Fechner, Über die molekulare Bindungs-

energie zwischen atomarem Wasserstoff und Aluminiumatomen im Aluminium. *Ann. Physik [5]* **36** (1939) 328—334, 3 Fig.

S. T. Shavlo and G. A. Alaverdov, X-ray study of the orienting process in the  $\beta$ -phase of the silver-zinc alloy with 50.3 atomic percent zinc. *J. exp. theor. Phys. USSR.* **9** (1939) 59 [zit. nach CA. **33** (1939) 8460<sup>2</sup>].

C. St. Smith, Konstitution und Mikrostruktur von kupferreichen Silicium-Kupferlegierungen. *Metals Technol.* **6** (1939) Nr. 4, Techn. Publ. Nr. 1073 [zit. nach CZ. **110** (1939) II, 3020].

S. T. Stephenson, Fine structure in the absorption and emission spectra of X-rays. *Physic. Rev. [2]* **56** (1939) 856 (Vortragsreferat).

Ya. S. Umanskiĭ, X-ray investigations of restitution phenomena. *Sbornik Nauch. Trudov Moskov. Inst. Tavetnykh Metal i Zol.* **1938**, No. 5, 86—94 [zit. nach CA. **33** (1939) 9229<sup>2</sup>].

R. Vogel, Über den Einfluß verschiedener Elemente auf das System Eisen-Schwefeleisen. *Naturwiss.* **27** (1939) 761 bis 764, 2 Fig.

K. Way, A simple picture of the binding energies of  $H^3$  and  $He^3$ . *Physic. Rev. [2]* **56** (1939) 556—561.

W. Webb, Some properties of single crystals of  $\beta$ -brass. *Proc. Iowa Acad. Sci.* **45** (1938) 207—208 [zit. nach CA. **33** (1939) 8072<sup>2</sup>].

Fr. Weibke und U. Frhr. Quadt, Bildungswärmen und Ordnungszustände im System Gold-Kupfer. *Angew. Chem.* **52** (1939) 500 (Vortragsreferat).

H. J. Williams, R. M. Bozorth, Magnetic anisotropy of nickel at 20° K. *Physic. Rev. [2]* **56** (1939) 837, 1 Fig.

Th. C. Wilson, The effect of high pressure on the order-disorder transformation in alloys. *Physic. Rev. [2]* **56** (1939) 598—611, 10 Fig.

N. M. Woronow, Eisenlegierungen mit Niob. *Bull. Acad. Sci. USSR., sér. chim.*

1937, 1369—1379 [zit. nach CZ. 110 (1939) II, 3020].

M. Zakharova and A. Shternfel'd, Investigation of the pseudobinary section of  $CuBe-Cu_3Si$ . J. techn. Physics USSR. 8 (1938) 2093—2096 [zit. nach CA. 33 (1939) 6676<sup>7</sup>].

M. Zumbusch, M. Heimbrecht und W. Biltz, Germaniumphosphid. Z. anorg. allg. Chem. 242 (1939) 237—248, 2 Fig. — *Pulveraufnahmen*.

## 2. Hydride. Boride. Karbide. Silizide. Nitride. Arsenide. Antimonide. Wismutide.

A. Brager, An X-ray examination of titanium nitride. I. Single-crystal investigation. Acta physico-chim. USSR. 10 (1939) 593—600 (in Engl.) [zit. nach CA. 33 (1939) 7168<sup>7</sup>].

A. Brager, An X-ray examination of titanium nitride. II. The structure of some intermediate products formed in obtaining titanium nitride. Acta physico-chim. URSS. 10 (1939) 887—902 (in Engl.) [zit. nach CA. 33 (1939) 8074<sup>5</sup>].

A. Brager, A correction to "An X-ray examination of the structure of boron nitride". Acta physicochim. URSS. 10 (1939) 902 (in Engl.) [zit. nach CA. 33 (1939) 8074<sup>7</sup>].

M. Heimbrecht und W. Biltz, Zur Frage des Bestehens eines höheren Eisenphosphids. Z. anorg. allg. Chem. 242 (1939) 233—236, 1 Fig. — *Pulveraufnahmen*.

M. Zumbusch, M. Heimbrecht und W. Biltz, Germaniumphosphid. Z. anorg. allg. Chem. 242 (1939) 237—248, 2 Fig. — *Pulveraufnahmen*.

## 3. Oxyde. Hydroxyde.

L. L. Bircumshaw and I. Harris, Lead sub-oxide. J. chem. Soc. London 1939, 1637—1639.

R. Brill, C. Hermann, Cl. Peters, Studien über chemische Bindung mittels Fourieranalyse III. (Die Bindung im

Quarz.) Naturw. 27 (1939) 676—677, 2 Fig. — IV. (Die Sauerstoffbindung im Oxalsäuredihydrat.) ib. 677—678, 2 Fig. — *Übergang hetero-homöopolare Bindung beim Quarz*.

S. Dobiński, M. Niesłuchowski, Selective oxidation of aluminium alloys. Nature, London 144 (1939) 510—511.

O. Glemser, Über eine neue Modifikation des Mangandioxyds. Ber. Dtsch. chem. Ges. 72 (1939) 1879—1881. — *Pulveraufnahme*.

R. Haul und Th. Schoon, Zur Struktur des ferromagnetischen Eisen (III)-Oxyds  $\gamma-Fe_2O_3$ . Z. physik. Chem. [B] 44 (1939) 216—226, 2 Fig. — *Gitterkonstanten; Raumgruppendifkussion*.

G. F. Hüttig und G. Markus, (Röntgenaufnahmen von O. Hnevkovsky). Der Übergang von  $\gamma$ -Aluminiumoxyd in  $\alpha$ -Aluminiumoxyd und seine Beeinflussung durch die Anwesenheit von Fremdgasen. Kolloid Z. 88 (1939) 274—288, 10 Fig.

T. Ito and H. Sawada, The crystal structure of tellurite ( $TeO_2$ ). Z. Kristallogr. [A] 102 (1939) 13—25, 9 Fig. — *Vollständige Bestimmung (ähnlich Brookit)*.

K. Kautz, Oxide film between fired ground coat enamels and iron. J. Amer. ceram. Soc. 22 (1939) 247—250, 3 Fig. — *Identifikation mit Pulverdiagrammen*.

W. Klemm, L. Grimm, Über die Wärmetönung bei der paramagnetischen Curie-Temperatur des Vanadinoxids. Naturwiss. 27 (1939) 787.

F. Laves, Über den Einfluß von Spannungen auf die Regelung von Quarz- und Cristobalit-Kriställchen im Chalcedon. Quarzin und Lussatit. Naturwiss. 27 (1939) 705—707.

N. F. Mott, A theory of the formation of protective oxyde films on metals. Trans. Faraday Soc. 35 (1939) 1175—1177, 1 Fig.

I. B. Sedletskij, The formation of secondary colloidal quartz. Pedology



(USSR.) 1938, 829—834 (in Engl., 835) [zit. nach CA. 33 (1939) 66807].

R. Uyeda, Cathode-ray investigation of thin layers formed on some single crystals. II. Molybdenum oxide deposited on molybdenite by sublimation of  $MoO_3$  in vacuum. Proc. physico-math. Soc. Japan [3] 21 (1939) 517—523, 5 Fig.

#### 4. Sulfide. Sulfosalze. Selenide. Telluride.

A. Baroni, Polymorphism and isomorphism of the sulfides and selenides of *Ni*, *Co*, *Cd* and *Hg*. Atti X<sup>e</sup> Congr. intern. Chim. 2 (1938) 586—592 [zit. nach CA. 33 (1939) 80732].

N. W. Burger, The polymorphism of  $Cu_2S$ , and the relations between the solid phases in the system  $Cu_2S$ — $CuS$ . J. chem. Physics 11 (1939) 1067—1068.

S. Deb, Données nouvelles sur les propriétés physiques des constituants minéralogiques de la vredenburgerite des Indes. C. R. Acad. Sci. Paris 209 (1939) 518—520. — *Pulverdiagramme*.

M. Heimbrecht und W. Biltz (mit röntg. Beiträgen von K. Meisel), Über die Reaktion:  $Co_2S_4 \rightleftharpoons 2CoS + CoS_2$ . Z. anorg. allg. Chem. 242 (1939) 229—232, 1 Fig. — *Pulverdiagramme*.

R. P. Johnson, Luminescence of sulphide and silicate phosphors. J. opt. Soc. America 29 (1939) 387—391, 2 Fig.

H. P. Klug und G. B. Heisig, Crystal structure of synthetic antimony trisulfide. J. Amer. chem. Soc. 61 (1939) 1920—1921.

P. Ramdohr und O. Odman, Falkmanit, ein neues Bleispiessglanzerz, und sein Vorkommen, besonders in Boliden und Grube Bayerland. (Mit einem Beitrag zur Kenntnis des Geokronits.) N. Jahrb. Min. etc. [A] Bb. 75 (1939) 315 bis 350, 12 Fig. — *Laue-Aufnahme*.

H. Reinhold und K. Schmitt, Elektrizitätsleitung und Diffusion in halbmolekularen Legierungen. IV. Elektrische Leitfähigkeit und Thermokraft des

$\alpha$ -Schwefelsilbers. Z. physik. Chem. [B] 44 (1939) 75—97, 10 Fig.

E. F. Strotzer und W. Biltz (mit röntg. Beiträgen von K. Meisel), Zirkoniumsulfide. Z. anorg. allg. Chem. 242 (1939) 249—271, 5 Fig. — *Pulveraufnahmen*.

#### 5. Halogenide.

B. W. Asmussen, Zur Magnetochemie komplexer Antimonverbindungen der Oxydationsstufe 4. Angew. Chem. 52 (1939) 497 (Vortragsreferat).

G. Bradistilov, Zur Berechnung der elektrostatischen Potentiale im Fluoritter. Z. Kristallogr. [A] 102 (1939) 26—46.

T. Dryński und R. Smoluchowski, A comparative study of the X-ray absorption edges of gaseous, liquid and solid  $GeCl_4$ . Physica 6 (1939) 929—940, 6 Fig.

W. Feitknecht, Zur Chemie und Morphologie der basischen Salze zweiwertiger Metalle VII. Über basische Nickelchloride (exp. bearb. v. A. Collet). Helv. chim. Acta 22 (1939) 1428—1444, 3 Fig. — *Pulverdiagramme*.

W. Feitknecht, Zur Chemie und Morphologie der basischen Salze zweiwertiger Metalle VIII. Über basische Nickelbromide (exp. bearb. v. A. Collet). Helv. chim. Acta 22 (1939) 1444—1455, 2 Fig. — *Pulverdiagramme*.

W. Fischer, R. Gewehr und H. Wingchen, Über eine neue Anordnung zur Dampfdruckmessung und über die Schmelzpunkte und Sättigungsdrucke von Skandium-, Thorium- und Hafniumhalogeniden. Z. anorg. allg. Chem. 242 (1939) 161—187, 1 Fig. — *Beziehung zur Struktur*.

L. Helmholz und M. T. Rogers, A redetermination of the fluorine-fluorine distance in potassium bifluoride. J. Amer. chem. Soc. 61 (1939) 2590—2592, 2 Fig.

J. L. Hoard und W. B. Vincent, Structures of complex fluorides. Potassium hexafluorogermanate and ammonium



hexafluogermanate. J. Amer. chem. Soc. **61** (1939) 2849—2852, 1 Fig. — *Vollständige Bestimmung*.

J. A. A. Ketelaar, The molecular structure of  $NOCl$  and  $NOBr$ . Atti X<sup>o</sup> Congr. intern. Chim. **2** (1938) 304—308 [zit. nach CA. **83** (1939) 7635<sup>2</sup>].

B. W. King, jr., and A. I. Andrews, Identity and amounts of fluoride crystals present in enamels. J. Amer. ceram. Soc. **22** (1939) 123—133, 11 Fig. — *Pulverdiagramme*.

S. T. Konobeevskii and M. P. Shaskol'skaya, Crystallization on plastically bent rock-salt crystals. J. exp. theor. Phys. USSR. **8** (1938) 1368—1372 [zit. nach CA. **83** (1939) 9076<sup>4</sup>].

P. G. Meerman und W. Scholten, Das System  $HgCl_2$ — $HgBr_2$ . Rev. Trac. chim. Pays-Bas **58** (1939) 800—804. — *Systemuntersuchung; Verbindung  $HgClBr$* .

J. Meyer und H. Kienitz, Zur Kenntnis der komplexen Halogensalze des dreiwertigen Rhodiums. Z. anorg. allg. Chem. **242** (1939) 281—304, 3 Fig. — *Beziehung zur Struktur*.

W. J. C. Orr, Calculations of the adsorption behaviour of argon on alkali halide crystals. Trans. Faraday Soc. **35** (1939) 1247—1265, 9 Fig.

A. Pabst, Formula and structure of ralstonite. Amer. Min. **24** (1939) 566 bis 576, 3 Fig. — *Vollständige Bestimmung von  $(Mg, Na_2) Al_3(F-OH)_{11} \cdot 2H_2O$  (Pyrochlortyp)*.

H. Pick, Zur Bindung von stöchiometrisch überschüssigem Natrium in  $NaCl$ -Kristallen mit  $SrCl_2$ -Zusatz. Z. Physik **114** (1939) 127—132, 3 Fig.

A. Silberstein, Étude cristallographique du bromure double de cuivre et de potassium. C. R. Acad. Sci. Paris **209** (1939) 540—542. — *Gitterkonstanten und Raumgruppe*.

I. N. Stranski, Notiz zur Arbeit von G. Bradistilov über die Berechnung elektrostatischer Potentiale im Fluoritgitter. Z. Kristallogr. [A] **102** (1939) 47.

G. S. Zhdanov and N. G. Sevast'yanov, X-ray analysis of the crystalline structure of  $Na_2BeF_4$ . C. R. Acad. Sci. URSS. **22** (1939) 470 [zit. nach CA. **83** (1939) 9084<sup>1</sup>].

## 6. Borate.

## 7. Karbonate.

A. Dember and A. Goetz, The measurement of intensity profiles of Bragg reflections from calcite between 300° and 4.2° K. Physic. Rev. [2] **56** (1939) 857 (Vortragsreferat).

F. Kaner, Calculation of the surface energy and the energy of twinning of calcite. J. exp. theor. Phys. USSR. **9** (1939) 218—222 [zit. nach CA. **83** (1939) 7640<sup>3</sup>].

R. C. Keen, The unit cell and space group of potassium bicarbonate. Physic. Rev. [2] **56** (1939) 847 (Vortragsreferat).

F. Miller, jr., On the single crystal X-ray diffraction pattern of calcite. Physic. Rev. [2] **56** (1939) 757—764, 5 Fig.

E. B. Sandell and M. H. Hey, The composition of francolite. Min. Mag. **25** (1939) 395—401. — *Gitterkonstanten*.

## 8. Nitrate.

## 9. Phosphate.

H. Heritsch, Die Struktur des Libethenites  $Cu_3(OH)[PO_4]$ . Z. Kristallogr. [A] **102** (1939) 1—12. — *Vollständige Bestimmung*.

D. McConnell, Symmetry of phosphosiderite. Amer. Min. **24** (1939) 636 bis 642, 4 Fig. — *Gitterkonstanten und Raumgruppe von  $FePO_4 \cdot 2H_2O$* .

W. Parrish, Unit cell and space group of monazite  $(La, Ce, Y)PO_4$ . Amer. Min. **24** (1939) 651—652.

E. B. Sandell and M. H. Hey, The composition of francolite. Min. Mag. **25** (1939) 395—401. — *Gitterkonstanten*.

A. Simon und G. Schulze, Beiträge zur Kenntnis der Konstitution der Ortho-

phosphorsäure und ihrer Salze. Z. anorg. allg. Chem. **242** (1939) 313–368, 23 Fig.

H. Strunz und J. Schroeter, Plan einer Klassifikation der natürlichen Phosphate, Arsenate und Vanadate. Z. Kristallogr. [A] **102** (1939) 71–78.

#### 10. Arsenate. Antimonate. Wismutate.

P. Kokkoros, Vergleichende röntgenographische Untersuchung von Arsenaten und Selenaten. Praktika **18** (1938) 337 [zit. nach B. **10** (1939) B 4, 163].

H. Strunz und J. Schroeter, Plan einer Klassifikation der natürlichen Phosphate, Arsenate und Vanadate. Z. Kristallogr. [A] **102** (1939) 71–78.

#### 11. Chromate.

J. A. A. Ketelaar und Frl. E. Wege-  
rif, Die Kristallstruktur des Cäsium-  
fluorochromats. Rec. Trav. chim. Pays-  
Bas **58** (1939) 948. —  $HO_4$ -Typ von  
 $CsCrO_3F$ .

#### 12. Molybdate. Wolframate.

#### 13. Sulfate. Sulfite. Thionate.

A. Simon und H. Knauer, Studien  
an Hydraten der Kobalt-, Nickel- und  
Kupfersulfate. Z. anorg. allg. Chem. **242**  
(1939) 375–392, 4 Fig. — Pulverdia-  
gramme.

#### 14. Selenate. Tellurate.

P. Kokkoros, Vergleichende röntge-  
nographische Untersuchung von Arsen-  
aten und Selenaten. Praktika **18** (1938)  
337 [zit. nach B. **10** (1939) B 4, 163].

#### 15. Manganate. Rhenate.

#### 16. Chlorate.

#### 17. Bromate. Jodate.

#### 18. Osmiamate. Platinat.

#### 19. Aluminate. Silikate. Titanate. Ger- manate. Zirkonate.

□ G. Assarson, Reactions of aluminous  
cement with water. Proc. Symp. Chem.

Cements, Stockholm 1938. Stockholm  
1939, 441–458, 8 Fig.

□ G. E. Bessey, The calcium aluminate  
and silicate hydrates. Proc. Symp. Chem.  
Cements, Stockholm 1938. Stockholm  
1939, 178–230, 10 Fig.

□ R. H. Bogue, Constitution of portland  
cement clinker. Proc. Symp. Chem.  
Cements, Stockholm 1938. Stockholm  
1939, 59–140, 27 Fig.

□ W. Büsser, X-ray and cement chemi-  
stry. Proc. Symp. Chem. Cements, Stock-  
holm 1938. Stockholm 1939, 141–177,  
6 Fig.

C. W. Bunn and L. M. Clark, The  
rôle of sodium aluminate in water soften-  
ing. Part IV. Reactions in lime-soda-  
sodium aluminate reaction vessels: a study  
of calcium aluminate hydrates. J. Soc.  
chem. Ind., Trans. **57** (1938) 399–405,  
3 Fig. — *d*-Werte.

N. E. Efremov, On the classification  
of some magnesial silicates and their  
alumo-analogues. C. R. (Doklady) Acad.  
Sci. URSS. [N. S.] **24** (1939) 287–289.

□ L. Forsén, The chemistry of retard-  
ers and accelerators. Proc. Symp. Chem.  
Cements, Stockholm 1938. Stockholm  
1939, 298–394, 31 Fig.

□ S. Giertz-Hedström, The physical-  
structure of hydrated cements. Proc.  
Symp. Chem. Cements, Stockholm 1938.  
Stockholm 1939, 505–544, 14 Fig.

E. A. Hauser and H. H. Reynolds,  
Alteration of glasses to montmorillonite.  
Amer. Min. **24** (1939) 590–597.

St. B. Hendricks, Random struc-  
tures of layer minerals as illustrated by  
cronstedite ( $2FeO \cdot Fe_2O_3 \cdot SiO_2 \cdot 2H_2O$ ).  
Possible iron content of kaolin. Amer.  
Min. **24** (1939) 529–539, 3 Fig. — *Voll-  
ständige Bestimmung*.

A. H. Jay, An X-ray study of aluminosilicate  
refractories. Trans. Brit. Ceram.  
Soc. **38** (1939) 455–460 [zit. nach CA. **33**  
(1939) 8942?].

R. P. Johnson, Luminescence of sulphide and silicate phosphors. *J. opt. Soc. America* **29** (1939) 387–394, 2 Fig.

H. A. Klasens et H. J. Backer, Symétrie moléculaire du tétrathio-orthosilicate monoisopropylique tritertiobutylque. *Rec. Trav. chim. Pays-Bas* **58** (1939) 944–947, 1 Fig. — *Gitterkonstanten, Raumgruppe*.

C. Kröger und W. Graeser, Das Reaktionsverhalten der verschiedenen  $\text{SiO}_2$ -Modifikationen. *Z. anorg. allg. Chem.* **242** (1939) 393–405, 6 Fig. — *Pulverdiagramme*.

□ F. M. Lea, The chemistry of pozzolanas. *Proc. Symp. Chem. Cements, Stockholm 1938*. Stockholm 1939, 460 bis 504, 2 Fig.

H. F. Murphy, The rôle of kaolinite in phosphate fixation. *Hilgardia, a J. agric. Sci. publ. by Calif. Agric. Exp. Station* **12** (1939) 343–378, 8 Fig. — *Pulverdiagramme*.

□ Proceedings of the Symposium on the Chemistry of Cements, Stockholm 1938. Publ. by Ingeniörs-vetenskapsakademien Stockholm, 1939. Printed by Centraltryckeriet, esselte ab Stockholm.

□ P. Schläpfer, Effect of water on portland cement. *Proc. Symp. Chem. Cements, Stockholm 1938*. Stockholm 1939, 270–297, 2 Fig.

□ N. Sundius, The mineral content of aluminous cement. *Proc. Symp. Chem. Cements, Stockholm 1938*. Stockholm 1939, 395–440, 26 Fig.

□ T. Thorvaldson, Portland cement and hydro-thermal reactions. *Proc. Symp. Chem. Cements, Stockholm 1938*. Stockholm 1939, 246–269, 2 Fig.

## 20. Vanadate. Niobate. Tantalate. Verbindungen seltener Erden. Uranate.

H. Bommer, Kristallstruktur und magnetisches Verhalten des metallischen Holmiums. *Z. anorg. allg. Chem.* **242**

(1939) 277–280, 1 Fig. — *Hex. dicht. Packung*.

L. Holleck, The valency of the rare earths. *Atti X<sup>o</sup> Congr. intern. Chim.* **2** (1938) 674–678 [zit. nach *CA* **88** (1939) 8064<sup>5</sup>].

H. Strunz und J. Schroeter, Plan einer Klassifikation der natürlichen Phosphate, Arsenate und Vanadate. *Z. Kristallogr. [A]* **102** (1939) 74–78.

## 21. Komplexverbindungen.

J. Chatt and F. G. Mann, The constitution of complex metallic salts. Part X. Further evidence for the structure of bridged dipalladium derivatives. *J. chem. Soc. London* 1939, 1622–1634.

J. L. Hoard and H. H. Nordsieck, The structure of potassium<sup>\*</sup>molybdocyanide dihydrate. The configuration of the molybdenum octocyanide group. *J. Amer. chem. Soc.* **61** (1939) 2853–2863, 3 Fig. — *Vollständige Bestimmung*.

A. Johansson, Röntgenuntersuchungen an Chlorquecksilberalkylmercaptiden. *Ark. Kem. Min. Geol. [A]* **18** (1939) Nr. 14, 1–44 [zit. nach *CZ.* **110** (1939) II, 3269]. — *Vollständige Bestimmung von Chlorquecksilbermethylmercaptid*.

O. Kraus, Die Basizität der Heteropolysäuren — ein Strukturproblem. *Naturwiss.* **27** (1939) 740. — *Gitterkonstanten*.

M. A. Rollier e G. Cesoni, La struttura dei sali di rame di alcuni complessi cianici. — Nota II. La struttura del sale di rame del manganese-esacianuro. *Gazz. chim. Ital.* **69** (1939) 674–679. — *Gitterkonstanten und Raumgruppe von  $\text{Cu}_2\text{Mn}(\text{CN})_6$* .

A. Simon, Über die magnetische Charakterisierung einiger Eisenkomplexe. *Angew. Chemie* **52** (1939) 496 (Vortragsreferat).

## 22. Organische Verbindungen.

J. Y. Beach and D. P. Stevenson, The electron diffraction investigation of the molecular structures of ethyl chloride,



ethyl bromide, isopropyl chloride, isopropyl bromide, methyl chloroform and isocrotyl chloride. *J. Amer. chem. Soc.* **61** (1939) 2643–2651, 8 Fig. — *Abstände, Winkel.*

R. Brill, C. Hermann, Cl. Peters, Studien über chemische Bindung mittels Fourieranalyse III. (Die Bindung im Quarz.) *Naturw.* **27** (1939) 676–677, 2 Fig. — IV. (Die Sauerstoffbindung im Oxalsäuredihydrat.) *ib.* 677–678, 2 Fig. — *Übergang hetero-homöopolare Bindung beim Quarz.*

C. C. Caldwell and R. J. W. LeFèvre, Evidence for a skew structure of benzil. *J. chem. Soc. London* **1939**, 1614–1622, 4 Fig.

M. G. R. Carter and T. Malkin, An X-ray and thermal examination of the glycerides. Part VII. Unsymmetrical mixed triglycerides,  $\text{CH}_2(\text{O}\cdot\text{COR})\cdot\text{CH}(\text{O}\cdot\text{COR})\cdot\text{CH}_2(\text{O}\cdot\text{COR})$ . *J. chem. Soc. London* **1939**, 1518–1521, 2 Fig.

G. L. Clark, S. T. Gross, and W. H. Smith, X-ray diffraction patterns of hevea, manihot, and other rubbers. *J. Res. Natl. Bureau Standards* **23** (1939) 1–5, 2 Fig.

E. G. Cockbain and J. H. Schulman, On the structure of protein films. *Trans. Faraday Soc.* **35** (1939) 1266–1276, 5 Fig.

M. J. Copley, C. S. Marvel and E. Ginsberg, Hydrogen bonding by *S*–*H*. VII. Aryl mercaptans. *J. Amer. chem. Soc.* **61** (1939) 3161–3162, 1 Fig.

J. W. Ellis and J. Bath, The near infrared absorption spectra of pentaerythritol and diketopiperazine obtained with plane polarized light. *J. chem. Physics* **7** (1939) 862–868, 3 Fig.

C. S. Fuller and C. J. Frosch, X-ray investigation of the decamethylene series of polyesters. *J. Amer. chem. Soc.* **61** (1939) 2575–2580, 2 Fig. — *Faseraufnahmen.*

O. Grütter, Kristallographische Untersuchungen an Perchloraten der drei Basen: 1-Dimethylamino-6-hydroxy-dihy-

drocarvon(Base I), 4-Hydroxy-6-dimethylamino-dihydrocarvon (Base II) und 6-Dimethylaminocarvon (Base III). *Z. Kristallogr. [A]* **102** (1939) 48–58, 3 Fig.

J. Hablützel, Schweres Seignettesalz. Dielektrische Untersuchungen an  $\text{KNaC}_4\text{H}_2\text{D}_2\text{O}_6\cdot 4\text{D}_2\text{O}$ -Kristallen. *Helv. physica Acta* **12** (1939) 489–510, 12 Fig., 3 Taf.

G. G. Harvey, X-ray diffraction in liquid ethyl alcohol. *J. chem. Physics* **7** (1939) 878–880, 2 Fig.

P. H. Hermans, Contributions to the knowledge of the mechanism of deformation of cellulose hydrate. IV. On the tensile strength of cellulose fibers and the energy involved in the process of rupture. *Rec. Trav. chim. Pays-Bas* **58** (1939) 63–76.

M. L. Huggins, Hydrogen bridges in organic compounds. *J. org. Chem.* **1** (1936) 407–456.

M. L. Huggins, The structure of insulin. *J. Amer. chem. Soc.* **61** (1939) 2982, 2 Fig.

K. Kanamaru und T. Takada, Das  $\zeta$ -Potential an der Grenzfläche fester Körper; Wasser in Beziehung zur inneren mizellaren bzw. kristallinen Struktur des ersten, I–II. Über die Veränderung des  $\zeta$ -Potentials von Hydratzellulose bei ihrer unmittelbaren Umwandlung in natürliche Zellulose. *J. Soc. chem. Ind., Japan (Suppl. Bd.)* **42** (1939) 275 B–283 B, 7 Fig.

J. A. A. Ketelaar, A quantum-mechanical discussion of the carbon-chloride bond in the chlorine substituted derivatives of ethene and benzene. *Rec. Trav. chim. Pays-Bas* **58** (1939) 266–276.

H. A. Klasens et H. J. Backer, Symétrie moléculaire du tétrathio-orthosilicate monoisopropylique tritertiobutylique. *Rec. Trav. chim. Pays-Bas* **58** (1939) 941–947, 1 Fig. — *Gitterkonstanten, Raumgruppe.*

R. Kohlhaas und C. Stüber, Umwandlungen organischer Verbindungen im



festen Zustand (am Beispiel langkettiger Körper). II. *n*-Trikosansäure. Ber. Dtsch. chem. Ges. **72** (1939) 1962—1969, 5 Fig. — *Gitterkonstanten*.

□ O. Kratky und H. Mark, Anwendung physikalischer Methoden zur Erforschung von Naturstoffen: Form und Größe dispersierter Moleküle. — Röntgenographie. (Fortschr. d. Chemie org. Naturstoffe, hrsg. v. L. Zechmeister, 1. Bd.). J. Springer, Wien, 1938.

T. Kubo, Untersuchungen über die Umwandlung von Hydratzellulose in natürliche Zellulose, IV. Über die auf dem Wege über Alkalizellulose durchgeführte Umwandlung. J. Soc. chem. Ind., Japan (Suppl. Band) **42** (1939) 283 B bis 290 B, 19 Fig.

W. M. Lauer, H. P. Klug and S. A. Harrison, The alleged cis-trans isomerism of alpha- and beta-p-azophenol. J. Amer. chem. Soc. **61** (1939) 2775—2779, 2 Fig. — *Pulveraufnahmen*.

G. L. Lewis and Ch. P. Smyth, The dipole moments and structures of ozone, silicobromoform and dichlorogermane. J. Amer. chem. Soc. **61** (1939) 3063—3066.

G. L. Lewis and Ch. P. Smyth, The dipole moments and structures of certain nitro compounds and amines. J. Amer. chem. Soc. **61** (1939) 3067—3070.

C. S. Marvel and W. W. Williams, Acetylene polysulfones. XI. The compound  $C_{10}H_{16}SO_8$  from 1-pentanepolysulfone and some experiments on other acetylenepolysulfones. J. Amer. chem. Soc. **61** (1939) 2710—2714, 5 Fig.

K. H. Meyer, The various crystal forms of cellulose. Atti X<sup>e</sup> Congr. intern. Chim. **2** (1938) 339—345 [zit. nach CA. **33** (1939) 8399<sup>7</sup>].

K. H. Meyer, Über die Mischungsentropie von Systemen mit langkettigen Verbindungen und ihre statistische Erklärung. Z. physik. Chem. [B] **44** (1939) 383—394, 5 Fig.

L. Pauling, A theory of the color of

dyes. Proc. Natl. Acad. Sci. USA. **25** (1939) 577—582.

E. Plötze, H. Person, Röntgenographische Untersuchungen polymer-homologer Zellulosefasern. Naturw. **27** (1939) 693.

W. W. Rasumowski, Struktur und Eigenschaften von hochmolekularen organischen Verbindungen. J. Chim. gén. **9** (1939) 460—466 [russ.; zit. nach CZ. **110** (1939) II, 2630].

F. Rogowski, Untersuchung des Spiropentans mit Kathodenstrahlinterferenzen. Ber. Dtsch. chem. Ges. **72** (1939) 2024—2026, 2 Fig.

E. Sanero und G. Venturello, Untersuchungen über die Kristallstruktur des Berylliumsalzes des Azetessigesters. Period. Min. **10** (1939) 233—247 [zit. nach CZ. **110** (1939) II, 3270].

G. Scheibe, Die Stereoisomerie organischer Farbstoffe und ihr Zusammenhang mit Konstitution und Eigenschaften reversibel polymerer Farbstoffe. Angew. Chem. **52** (1939) 634—637, 40 Fig.

Th. Schoon, Zur Stabilität polymorpher Formen normaler langkettiger Kohlenwasserstoffe und ihrer Derivate. Ber. Dtsch. chem. Ges. **72** (1939) 1824—1827, 3 Fig.

J. Spence, Optical anisotropy and the structure of cellulose sheet material. J. physic. Chem. **43** (1939) 865—879, 6 Fig.

D. P. Stevenson, H. D. Burnham and V. Schomaker, The molecular structure of acetaldehyde. J. Amer. chem. Soc. **61** (1939) 2922—2925, 2 Fig. — *Abstände, Winkel*.

D. P. Stevenson, J. E. Lu Valle and V. Schomaker, The structure of formaldehyde from electron diffraction. J. Amer. chem. Soc. **61** (1939) 2508—2510, 2 Fig. — *Abstände, Winkel*.

D. P. Stevenson and V. Schomaker, The electron diffraction investigation of the molecular structures of the meso and racemic 2,3-dibromobutanes. J. Amer.

chem. Soc. **61** (1939) 3173—3176, 3 Fig. — *Abstände*.

Ta-You Wu, The vibrational spectra of 1,2 dihalogen ethanes and the question of internal rotation. J. chem. Physics **7** (1939) 965—970.

A. Turkevich and J. Y. Beach, Internal rotation in 1,1,2-trichloroethane. J. Amer. chem. Soc. **61** (1939) 3127—3130, 3 Fig. — *Abstände, Winkel*.

A. Verleysen, Potential functions of halogen derivatives of ethane and of ethylene. Ann. Soc. Sci. Bruxelles, sér. I, **59** (1939) 267—284 [zit. nach CA. **33** (1939) 7631<sup>7</sup>].

H. J. Verweel (†) and C. H. MacGillavry, The crystal structure of succinic acid  $\text{COOH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH}$ . Z. Kristallogr. [A] **102** (1939) 60—70, 5 Fig. — *Vollständige Bestimmung*.

□ Fortschritte der Chemie organischer Naturstoffe, hrsg. von L. Zechmeister. 1. Bd., Wien, 1938, J. Springer (S. 255—346: O. Kratky und H. Mark, Anwendung physikalischer Methoden zur Erforschung von Naturstoffen: Form und Größe dispergierter Moleküle. — Röntgenographie).

## 23. Biologisch wichtige Substanzen.

W. T. Astbury, X-ray studies of the structure of compounds of biological interest. Ann. Rev. Biochem. **8** (1939) 413—432 [zit. nach CA. **33** (1939) 6677<sup>8</sup>].

W. T. Astbury, Evidence from the X-ray study of fibrous proteins. Proc. Roy. Soc. London [A] **170** (1939) 60—70; [B] **127** (1939) 30—31.

W. T. Astbury, X-ray study of proteins and related structures. Sci. Progress **34** (1939) 1—19 [zit. nach CA. **33** (1939) 6357<sup>8</sup>].

J. D. Bernal, X-ray evidence for the structure of the protein molecule. Proc. Roy. Soc. London [A] **170** (1939) 75—78; [B] **127** (1939) 36—39.

P. Jordan, Lebende Moleküle. Umschau **43** (1939) 938—940.

M. Spiegel-Adolf and G. C. Henney, Melanins. III. X-ray diffraction patterns of photosynthetic and genuine melanins. J. Amer. chem. Soc. **61** (1939) 2178—2179; cf. Fundamenta Radiologica **5** (1939) 36 [zit. nach CA. **33** (1939) 7832<sup>1</sup>].

T. Svedberg and others. A discussion on the protein molecule. Proc. Roy. Soc. London [B] **127** (1939) 4—17.

C. V. Taylor, The cell and protoplasm. Symposium at Stanford University. Nature, London **144** (1939) 884—887.

D. M. Wrinch, The structure of the insulin molecule. Science **88** (1938) 148 bis 149, 1 Fig.

D. M. Wrinch, Geometrical attack on the problem of protein structure. Proc. Roy. Soc. London [A] **170** (1939) 63—64; [B] **127** (1939) 24—25.

## 24. Technisches. Materialprüfung.

V. I. Arkharov, Rapid method of X-ray analysis. Zavodskaya Lab. **7** (1938) 1192 [zit. nach CA. **33** (1939) 8140<sup>8</sup>].

□ G. Assarson, Reactions of aluminous cement with water. Proc. Symp. Chem. Cements, Stockholm 1938. Stockholm 1939, 441—458, 8 Fig.

□ G. E. Bessey, The calcium aluminate and silicate hydrates. Proc. Symp. Chem. Cements, Stockholm 1938. Stockholm 1939, 178—230, 10 Fig.

□ R. H. Bogue, Constitution of portland cement clinker. Proc. Symp. Chem. Cements, Stockholm 1938. Stockholm 1939, 59—140, 27 Fig.

F. Bollenrath, V. Hauk und E. Osswald, Röntgenographische Spannungsmessungen bei Überschreiten der Fließgrenze an Zugstäben aus unlegiertem Stahl. Z. Ver. Dtsch. Ing. **83** (1939) 129 bis 132 [zit. nach B. **10** (1939) H. 3, S. 1].

Bonnard et Beauperin, Quelques exemples d'application pratique de l'examen radiographique des pièces en acier monté par les rayons gamma. Assoc.

Techn. Marit. et Aéronaut. 1939, juin [zit. nach B. 10 (1939) A 2, 56].

W. L. Bragg, Atomic patterns of metals. Foundry Trade J. 60 (1939) 506 bis 508, 541 [zit. nach CA. 33 (1939) 67657].

Briggs, Gezelius and Donaldson, Steel casting design for engineers and foundrymen. II. Amer. Soc. Nav. Engrs. 1938, may; Trans. A. F. A. 46 (1939) 605—696 [zit. nach B. 10 (1939) A 2, 68].  
☐ W. Büssem, X-ray and cement chemistry. Proc. Symp. Chem. Cements, Stockholm 1938. Stockholm 1939, 141 bis 177, 6 Fig.

G. Calbiani, (Schweißkontrolle mit Röntgenstrahlen in der Flugzeugtechnik.) Met. Ital. 30 (1938) 367—386 [zit. nach B. 10 (1939) H. 3, S. 1].

Campus, Le contrôle des constructions soudées. Rev. univ. Mines 14 (1938) 554 bis 571 [zit. nach B. 10 (1939) H. 3, S. 1].

T. Campus und H. Louis, Die röntgenographische Kontrolle geschweißter Konstruktionen. Rev. univ. Mines [8] 15 (1939) 345—360 [zit. nach CZ. 110 (1939) II, 3340].

P. Charlier, L'aide apportée par la radiographie à la construction soudée. Rev. appl. soudure à l'arc Arcoss 89 (1938) [zit. nach B. 10 (1939) H. 2, S. 1].

Wm. D. Coolidge, U. S. Patent No. 2,158,853. 20. Mai 1939 [zit. nach B. 10 (1939) A 2, 74]. — Neues Röntgenaufnahmeverfahren.

E. Couillaud, X-ray study of evolution of cements. C. R. Acad. Sci. Paris 209 (1939) 397—399 [zit. nach CA. 33 (1939) 8377\*].

G. Dupuy, Radiographic examination of pieces of cast steel. Bull. Assoc. techn. Fonderie 18 (1939) 258—267 [zit. nach CA. 33 (1939) 8546\*].

S. I. Eitingon, Anwendung von Verstärkerfolien aus Blei. Betriebs.-Lab. 7 (1938) 1189—1191 [russ.; zit. nach B. 10 (1939) A 2, 75].

P. Feuerhake, Werkstoff- und Werkstück-Untersuchung mit Röntgenstrahlen in der Elektrotechnik. VDE-Fachber. 10 (1938) 137—139 (zit. nach B. 10 (1939) A 1, 13].

☐ L. Forsén, The chemistry of retarders and accelerators. Proc. Symp. Chem. Cements, Stockholm 1938. Stockholm 1939, 298—394, 31 Fig.

☐ S. Giertz-Hedström, The physical-structure of hydrated cements. Proc. Symp. Chem. Cements, Stockholm 1938. Stockholm 1939, 505—544, 14 Fig.

R. Glocker und O. Schaaber, Zeichenschärfe und Auflösungsvermögen bei Röntgenschattebildern. Z. techn. Physik 20 (1939) 286—289, 4 Fig.

J. E. de Graaf, Industrial radiography on the continent of Europe. J. Inst. Electr. Engrs. (London) 84 (1939) 545 bis 554, 12 Fig.

H. W. Greenwood, Light metal tomography. Light Metals 1 (1938) 390—393 [zit. nach B. 10 (1939) A 2, 64].

G. Gürtler und E. Schulz, Wirkung verschiedener Zusätze auf die Kristallisation von eutektischen Aluminium-Silizium-Legierungen. Gießerei 26 (1939) 537 bis 543, 37 Fig. — Durchleuchtungen.

S. Hertzrücken und M. Butsyk, Roentgenographie investigation of diffusion in a mixture of copper and nickel powders at various pressures. Mém. phys. Ukrain 7 (1938) 231—238 [russ.; zit. nach B. 10 (1939) B 1, 115].

H. Hirst, X-ray examination of rolled brass strip. Commonwealth Engr. 26 (1939) 250—251 [zit. nach B. 10 (1939) A 2, 78].

G. A. Homes, Relations entre l'endurance et la compacité des soudures à l'arc del'acier doux—Mesure radiographique de la compacité. Rev. appl. soudure à l'arc Arcoss, 1938, Nov. [zit. nach B. 10 (1939) H. 3, S. 1].

☐ R. Houwink, Chemie und Techno-



logie der Kunststoffe; hrsg. von R. Houwink. 273 Fig., 95 Tab., 625 S., XV, Akadem. Verlagsgesellschaft, Leipzig, 1939. Lw. RM. 42,40.

R. Jaeger, Beton als Schutzstoff gegen harte Röntgenwellen. Z. Ver. Dtsch. Ing. 83 (1939) 394 [zit. nach B. 10 (1939) A 2, 58].

A. H. Jay, An X-ray study of aluminosilicate refractories. Trans. Brit. Ceram. Soc. 38 (1939) 455—460 [zit. nach CA. 33 (1939) 89427].

K. Kautz, Oxide film between fired ground coat enamels and iron. J. Amer. ceram. Soc. 22 (1939) 247—250, 5 Fig. — *Identifikation mit Pulverdiagrammen.*

B. W. King, jr., and A. I. Andrews, Identity and amounts of fluoride crystals present in enamels. J. Amer. ceram. Soc. 22 (1939) 123—133, 11 Fig. — *Pulverdiagramme.*

A. Kochanovska und J. Brož, Studium der Körnigkeit von Materialien mit Röntgenstrahlen. Skoda-Mitt. 1 (1939) 44—50 [zit. nach B. 10 (1939) A 4, 34].

W. Kolb, Die zerstörungsfreie Werkstoffprüfung in der Schweißtechnik. Autogenschweißen 11 (1938) 127—132 [zit. nach B. 10 (1939) A 2, 66].

K. Koyanagi und I. Sudoh, Beitrag zur Frage der Konstitution des Portlandzementes IV. Zement 28 (1939) 563—568, 1 Fig. — *Pulverdiagramme.*

E. Kratz, Über die Rekristallisation von Aluminium. Aluminium-Arch. 6 (1937) 7—25 [zit. nach B. 10 (1939) B 1, 128].

A. Kussmann und H. Nitka, Magnetische und röntgenographische Untersuchungen an Nickel—Platin-Legierungen. Wiss. Abh. Phys.-Techn. Reichsanstalt 22 (1938) 91—93 [zit. nach B. 10 (1939) H. 3, S. 5].

□ F. M. Lea, The chemistry of pozzolanas. Proc. Symp. Chem. Cements, Stockholm 1938. Stockholm 1939, 460 bis 504, 2 Fig.

Le choix et la qualification des soudeurs. Bull. Soc. Ing. Soud. 9 (1938) 3059—3123, Éd. Sci. et Industrie, No. 280, Sept.-Oct. [zit. nach B. 10 (1939) H. 2, S. 1].

R. de Lespinois et Beauperin, Autre exemple d'application pratique de l'examen radiographique des pièces en acier moulé par les rayons gamma. Assoc. Techn. Maritime et Aéronaut. 1938, Juin [zit. nach B. 10 (1939) H. 2, S. 1].

H. H. Lester, Factors governing practical sensitivity of radiographic tests. Bericht v. Tagung ASTM. 28. 6. 1939 [zit. nach B. 10 (1939) A 2, 79].

A. Matting, Vergleich zwischen Röntgenaufnahmen und mechanisch ermittelten Gütewerten von Schweißverbindungen. Bauing. 20 (1939) 193—199 [zit. nach B. 10 (1939) A 2, 60].

H. Möller, Die Verfahren zur Spannungsmessung mit Röntgenstrahlen. Mitt. K.-W.-Inst. Eisenforsch. Düsseldorf [Abh. 387] 21 (1939) 295—308.

H. Möller und H. Neerfeld, Bestimmung des ebenen Spannungszustandes aus einer einzigen Röntgenaufnahme. Mitt. K.-W.-Inst. Eisenforsch. Düsseldorf [Abh. 386] 21 (1939) 289—293, 2 Fig.

V. Montoro, Untersuchungen über den polarisierten Magnetit. Ric. Sci. Progr. tecn. Econ. naz. [2] 8 (1937) 120 bis 122 [zit. nach B. 10 (1939) H. 2, S. 5].

C. D. Moriarty, A new X-ray stereometer. Gen. Electr. Rev. 41 (1938) 269 bis 272 [zit. nach B. 10 (1939) H. 2, S. 7].

C. D. Moriarty, The use of metallic shot in X-raying steel. Gen. Electr. Rev. 42 (1939) 109 [zit. nach B. 10 (1939) A 2, 65].

P. Müller, Brücken der Reichsbahn aus Spannbeton. Bautechnik 17 (1939) 128—131 [zit. nach B. 10 (1939) H. 3, S. 2].

V. N. Pentov, Röntgendurchleuchtung von Nähten geschweißter Schiffs-



kessel. Rentg. prosvet. svarych svoy sudovykh kotlov. Sudostroenie 8 (1938) 429—431 [zit. nach B. 10 (1939) A 2, 61].

A. Pistocchi, Beitrag zur Klärung der Probleme der Deformation kristalliner Stoffe. Alluminio 7 (1938) 3—13 [zit. nach B. 10 (1939) C, 21].

□ Proceedings of the Symposium on the Chemistry of Cements, Stockholm 1938. Publ. by Ingeniörsvetenskapsakademien Stockholm, 1939. Printed by Centraltryckeriet, esselte ab Stockholm.

F. Regler, Die Bedeutung der röntgenographischen Feingefügeuntersuchung für die Abnahme. Abnahme 1938/39 [zit. nach B. 10 (1939) B 4, 151].

F. W. Rowe, Radiography in iron and steel founding. Foundry Trade J. 61 (1939) 27—29, 43—47 [zit. nach MA. 10 (1939) MA 644].

A. W. Rudnewa, Veränderungen der Struktur und der mineralogischen Zusammensetzung von Serpentin und Duniten beim Brennen. Feuerfeste Materie 7 (1939) 54—61 [russ.; zit. nach CZ. 110 (1939) II, 3327].

A. Salmoni, Some never methods of microstructural investigation. Rubber Age 44 (1938) 143—146, 158 [zit. nach B. 10 (1939) H. 3, S. 3].

O. Schaaber, Röntgenographische Spannungsmessungen an Leichtmetallen. Z. techn. Physik 20 (1939) 264—278, 40 Fig.

□ P. Schläpfer, Effect of water on portland cement. Proc. Symp. Chem. Cements, Stockholm 1938. Stockholm 1939, 270—297, 2 Fig.

E. Schopper, Die Hilfsmittel des Röntgen-Leuchtschirmbildes und seine Detaildeutlichkeit. Veröff. wiss. Zentral-Lab. Agfa 6 (1939) 134—158 [zit. nach B. 10 (1939) A 2, 86].

C. Schaub, Beitrag zur Theorie der röntgenographischen Einzelspannungs-

messung aus Rückstrahlaufnahmen bei feststehendem Film. Z. techn. Physik 20 (1939) 283—286, 2 Fig.

W. H. Simon, Inspection of arc welded joints. Weldg. Ind. London 6 (1938) 299 bis 303 [zit. nach B. 10 (1939) A 2, 77].

F. S. Siwanow, Über die Berechnung einer Korrektur bei der Deutung von Debyediagrammen von grobkörnigen Präparaten. Betriebs-Lab. 7 (1938) 688—690 [zit. nach B. 10 (1939) B 4, 470].

R. Smoluchowski, Neuzeitliche Röntgenprüfung von Gußstücken. Congr. Int. Fond. Pologne. Warschau-Krakau. Sept. 1938 [zit. nach B. 10 (1939) A 2, 84].

F. W. Spiers, X-rays' application to industrial problems. Machy., London 53 (1939) 797—804 [zit. nach B. 10 (1939) A 2, 73].

H. Steudel, Röntgenprüfung von Bleibronze-Lagerschalen. Z. Metallkd. 31 (1939) 38—39 [zit. nach B. 10 (1939) A 2, 55].

A. Street, Inspection of die castings. Mech. World 105 (1939) 5—6 [zit. nach B. 10 (1939) A 2, 69].

□ N. Sundius, The mineral content of aluminous cement. Proc. Symp. Chem. Cements, Stockholm 1938. Stockholm 1939, 395—440, 26 Fig.

L. S. Taylor, The economic features of X-ray protection. J. appl. Physics 10 (1939) 598—603, 4 Fig.

□ T. Thorvaldson, Portland cement and hydro-thermal reactions. Proc. Symp. Chem. Cements, Stockholm 1938. Stockholm 1939, 246—269, 2 Fig.

□ G. Wassermann, Texturen metallischer Werkstoffe. Gr.-8°. VI u. 194 S., 184 Abb., Berlin, 1939. J. Springer, geb. RM. 49,80.

M. Widemann, Zerstörungsfreie Werkstoffprüfung. Gegenwärtiger Stand der für die Abnahme wichtigsten Verfahren. Abnahme 2 (1939) 25—29, 41—44 [zit. nach B. 10 (1939) A 4, 41].

I. M. Zak, Neuzeitliche zerstörungs-freie Prüfverfahren von Schweißnähten. Autogen. Delo 9 (1938) 19—25 [zit. nach B. 10 (1939) A 1, 9].

## 25. Gemenge verschiedener Stoffarten.

□ G. Assarson, Reactions of aluminous cement with water. Proc. Symp. Chem. Cements, Stockholm 1938. Stockholm 1939, 441—458, 8 Fig.

□ G. E. Bessey, The calcium aluminate and silicate hydrates. Proc. Symp. Chem. Cements, Stockholm 1938. Stockholm 1939, 178—230, 10 Fig.

□ R. H. Bogue, Constitution of portland cement clinker. Proc. Symp. Chem. Cements, Stockholm 1938. Stockholm 1939, 59—140, 27 Fig.

□ W. Büssem, X-ray and cement chemistry. Proc. Symp. Chem. Cements, Stockholm 1938. Stockholm 1939, 141 bis 177, 6 Fig.

J. Ch. L. Favejee, Mineralogische onderzoekingen aan kleien en kleimineralen. II. Quantitative X-ray analysis of some dutch soils. Med. van de Landbouwhoogeschool, Deel 43. Verh. 5, Wageningen, 1939, 43—51, 6 Fig.

□ L. Forsén, The chemistry of retarders and accelerators. Proc. Symp. Chem. Cements, Stockholm 1938. Stockholm 1939, 298—394, 31 Fig.

□ S. Giertz-Hedström, The physical-structure of hydrated cements. Proc. Symp. Chem. Cements, Stockholm 1938. Stockholm 1939, 505—541, 14 Fig.

R. E. Grim, Properties of clay. Recent Marine Sediments; The Amer. Assoc. of Petroleum Geol., Tulsa, Oklahoma, Sept. 1939; Urbana, 1939, 466—495, 4 Fig.

R. E. Grim and W. F. Bradley, A unique clay from the Goose Lake, Illinois, Area. J. Amer. ceram. Soc. 22 (1939) 157—164, 4 Fig. — *d*-Werte.

H. J. Hardon and J. Ch. L. Favejee, Mineralogische onderzoekingen aan kleien

en kleimineralen. III. Qualitative X-ray analysis of the clay fraction of the principal soil types of Java. Med. van de Landbouwhoogeschool Deel 43, Wageningen, 1939, 55—59.

St. B. Hendricks and L. T. Alexander, Minerals present in soil colloids: I. Descriptions and methods for identification. Soil Sci. 48 (1939) 257—268, 5 Fig.

W. P. Kelley, W. H. Dore, A. O. Woodford and S. M. Brown, The colloidal constituents of California soils. Soil Sci. 48 (1939) 201—255 [zit. nach CA. 33 (1939) 9507\*].

G. Keppeler und W. W. Kriegel, Beitrag zur Kennzeichnung der mineralogischen Bestandteile keramisch wichtiger Tone. VIII. Röntgenographische Untersuchungen. Sprechsaal 72 (1939) 495—497, 507—509.

□ F. M. Lea, The chemistry of pozzolanas. Proc. Symp. Chem. Cements, Stockholm 1938. Stockholm 1939, 460 bis 504, 2 Fig.

A. Malquori, Modern views on the nature and properties of clay. Ricerc. sci. 10 (1939) 130—147 [zit. nach CA. 33 (1939) 9565\*].

□ Proceedings of the Symposium on the Chemistry of Cements, Stockholm 1938. Publ. by Ingeniörsvetenskapsakademien Stockholm, 1939. Printed by Centraltryckeriet, esselte ab Stockholm.

□ P. Schläpfer, Effect of water on portland cement. Proc. Symp. Chem. Cements, Stockholm 1938. Stockholm 1939, 270—297, 2 Fig.

I. D. Sedletskii, The formation of secondary colloidal quartz. Pedology (USSR.) 1938, 829—834 (in Engl., 835) [zit. nach CA. 33 (1939) 6680\*].

I. D. Ssedletzki, Theoretische Mineralogie von Bodenkolloiden (Pedoralogie). Mém. Soc. Russe Minéral. [2] 67 (1938)

- 627—650 [zit. nach CZ. 110 (1939) II, 3033]. Chem. Cements, Stockholm 1938. Stockholm 1939, 246—269, 2 Fig.
- N. Sundius, The mineral content of aluminous cement. Proc. Symp. Chem. Cements, Stockholm 1938. Stockholm 1939, 395—440, 26 Fig. T. Yamauti, Celite. VII. The systems  $CaO-Al_2O_3-Fe_2O_3$  and  $CaO-Al_2O_3-Fe_2O_3-SiO_2$ , in which the molar ratio  $Al_2O_3:Fe_2O_3$  is 2 or 4. J. Japan ceram. Assoc. 46 (1938) 66—76 [zit. nach CA. 33 (1939) 9574<sup>2</sup>].
- T. Thorvaldson, Portland cement and hydro-thermal reactions. Proc. Symp.

### Abkürzungen:

- B. = Berichte des Ausschusses 60 des Dtsch. Verb. f. d. Materialprüfungen der Technik, Zerstörungsfreie Prüfung und Struktur der Werkstoffe;  
 BCA. = British Chemical Abstracts; CA. = Chemical Abstracts (USA);  
 CZ. = Chem. Zentralblatt; MA. = Metals and Alloys.
-

# Struktur-Untersuchungen von natürlichem und künstlichem Yttrifluorid mit Hilfe der Fluoreszenz- und Absorptionsspektren<sup>1)</sup>.

Von Narayanchandra Chatterjee, Indien.

## I. Einleitung.

Vogt<sup>2)</sup> hat die physikalischen und chemischen Eigenschaften von Yttrifluorid untersucht, der aus Hundholmen im nördlichen Norwegen stammte. Nach seinen Untersuchungen zeigt sich, daß sowohl in physikalischer wie in chemischer Hinsicht eine ausgesprochene Verwandtschaft zum Flußspat besteht. Charakteristisch für die beiden Mineralien ist, daß sie dem regulären Kristallsystem angehören und oktaedrische Spaltbarkeit besitzen. Daneben ist die Lichtbrechung, Dispersion, Härte und das spezifische Gewicht beim Yttrifluorid etwas größer als beim Flußspat, was durch das vorhandene Yttriumfluorid bedingt wird. Die Zusammensetzung des Minerals entspricht nahezu  $20 \text{ CaF}_2 \cdot 3 \text{ YF}_3$ . Da der chemische Aufbau jedoch nicht ganz konstant ist, müssen auch die physikalischen Eigenschaften innerhalb gewisser Grenzen schwanken.

Vogt hat auch Dünnschliffe mikroskopisch untersucht, die von künstlich hergestellten Mischungen stammten, in denen verschiedene Gewichtsprocente  $\text{YF}_3$  enthalten waren. Er fand, daß Kristalle von einer Mischung von  $\text{CaF}_2$  und  $\text{YF}_3$ , die bis etwa 50 Gewichtsprocente  $\text{YF}_3$  enthalten, homogene isotrope reguläre Mischkristalle bilden. Nimmt der Gehalt von  $\text{YF}_3$  bis 90% zu, so findet man ein isotropes Kristallsystem und ferner ein anisotropes, das einachsig und optisch negativ ist. Die letztere Form wird mehr überwiegend bei Zunahme des Gehaltes an  $\text{YF}_3$  bis 90%, wo sich nur grobe, anisotrope, einachsige Kristalle zeigten. Dünnschliffe mit 100%  $\text{YF}_3$  zeigten sich gänzlich verschieden von den bisherigen. Die gebildeten Kristallblätter sind zweiachsig und optisch neutral.

Eine Röntgenuntersuchung der Struktur von Fluorit und Yttrifluorid wurde von Goldschmidt und Thomassen<sup>3)</sup> vorgenommen. Sie stellten Debye-Scherrer-Aufnahmen von Fluorit aus Hesselbach (Baden) und von Yttrifluorid aus Hundholmen her. Sie machten ebenfalls eine Laue-Aufnahme von Yttrifluorid, wobei sie fanden, daß er ein homogener Kristall ist. Die Gitterkonstante wurde mit  $a = 5,47 \times 10^{-8} \text{ cm}$  für Fluorit und  $a = 5,49 \times 10^{-8} \text{ cm}$  für Yttrifluorid gefunden. Daraus folgerten sie, daß Fluorit und Yttrifluorid dieselbe Kristallstruktur besitzen, wobei Yttrium die Stelle des Kalziumatoms im flächenzentrierten kubischen Gitter einnimmt. Über die Art wie die überzähligen Fluorionen von  $\text{YF}_3$  im Fluoritgitter eingelagert sind, wird keine Vermutung geäußert<sup>4)</sup>.

1) Dresdner Dissertation, Zweiter Teil. — Der erste Teil ist erschienen in der Z. Physik 113 (1939) 96–114. Yttrifluorid ist etwa  $20 \text{ CaF}_2 \cdot 3 \text{ YF}_3$ .

2) Th. Vogt, Centralbl. f. Min. etc. 373 (1911) und Neues Jb. f. Mineral., Geol., Paläont. (1914) II, S. 9.

3) V. M. Goldschmidt u. L. Thomassen, Videnskapselskapets Skrifter I. Math. Nat.-Kl. 1923, Nr. 2, Oslo.

4) Nach ihren späteren Untersuchungen haben Goldschmidt und Tho-



Die überaus nahe Verwandtschaft des Yttriums mit den Elementen der seltenen Erden, besonders der Yttererden, legt die Vermutung nahe, daß an Stelle des Yttriums zuweilen auch seltene Erdionen in dem Gitter eingelagert sind. Die Ionen der S.E. aber geben linienhafte optische Absorptions- und Fluoreszenzspektren, welche den Änderungen der Atomenergie innerhalb der 4f-Schale zugeschrieben werden<sup>1)</sup>. Infolgedessen bestehen die Spektren, ähnlich den Röntgenspektren, aus Linien, die jedoch in starkem Maße durch die elektrischen Felder der Umgebung modifiziert sind. Die bisher gewonnenen Erfahrungen über den Gitteraufbau des Yttrifluorits sind, wie oben erwähnt, optisch-mikroskopisch und mit Hilfe von Röntgenaufnahmen gemacht worden. Die ebenso wie das Yttrium isomorph eingelagerten Ionen der S.E. geben nun aber eine weitere Möglichkeit durch ihre Absorptions- und Fluoreszenzspektren die elektrischen Felder der Umgebung zu studieren und damit einen Schritt weiter zu kommen in der Kenntnis über den Aufbau des Yttrifluorits, was der Zweck dieser Arbeit sein soll.

Es handelte sich also darum, das spektrale Verhalten der einzelnen Stufen zu untersuchen, die das Grundmaterial bei dem Übergang von reinem  $\text{CaF}_2$  zu reinem  $\text{YF}_3$  durchmacht, was wichtige Schlüsse über den Aufbau des Yttrifluorits zuläßt.

Es sei hier erwähnt, daß Fluoreszenzspektren von natürlichen Yttrifluoritstücken, welche ebenfalls aus Hundholmen stammten, von Haberland, Karlik und Prizibram<sup>2)</sup> untersucht wurden, die aber hierbei Spektralapparate mit kleiner Dispersion verwendeten.

## II. Präparate.

Zur Herstellung des Yttrifluorits wurde die gleiche Methode benutzt wie bei Kalziumfluorid-Phosphoren, welche in einer anderen Arbeit<sup>3)</sup> (im folgenden als Teil I bezeichnet) beschrieben worden ist. Hierbei

massen (Geochemische Verteilungsgesetze) die wahrscheinliche Anordnung der »überzähligen« Fluor-Atome so angegeben, daß sie sich in den Lagen:  $00 \frac{1}{2}$ ;  $0 \frac{1}{2} 0$ ;  $\frac{1}{2} 00$ ; möglicherweise auch  $(\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2})$  befinden. »Ob diese, vom Standpunkte der Yttrium-Valenzen aber »normalen« Fluor-Atome als neutrale Atome oder als Ionen im Gitter auftreten, ist nicht bekannt. Jedenfalls liegt hier aber eine eigentümliche Art der Isomorphie vor, welche eine eigene Bezeichnung erfordern wird, man könnte dieselbe »Isomorphie mit Füllung vakanter Gitterorte« nennen.«

1) Nähere Literatur bei R. Tomaschek und O. Deutschbein, *Glastech. Ber.* **16** (1938) 155.

2) Haberland, Karlik und Prizibram, *S.-B. Akad. Wiss. Wien, Math.-Nat. Kl. IIa*, **143**, 3. u. 4. Heft, 1934 und **144**, 3. u. 4. Heft, 1935.

3) N. Chatterjee, *Z. Physik* **113** (1939) 96.

wurde ein Yttriumnitrat  $Y(NO_3)_3$ ,  $6H_2O$  verwendet, das von der Firma Kahlbaum stammte.

Es wurden Präparate hergestellt, die 1, 2, 5, 10, 20, 30, 50, 70, 80, 90, 95, 98, 99 und 100 Prozent  $YF_3$  des Gesamtgewichtes enthielten. Es wurden auch zwei Präparate zu 20% und 100% unter Verwendung von Yttriumnitrat der Firma Merck hergestellt, um ihre Spektren mit denen zu vergleichen, die unter Verwendung von Yttriumnitrat von Kahlbaum entstanden.

Yttrium ist schwer in reiner Form zu erhalten, weil ihm immer seltene Erden beigemengt sind. Den Präparaten wurden daher keine seltenen Erden besonders zugesetzt. Über die Reinheit des verwendeten Yttriums wird später berichtet.

Wie bei den Kalziumfluorid-Phosphoren wurde eine Glühdauer von zwei Minuten eingehalten.

Für gewisse Präparate jedoch wurde die Glühdauer variiert, um die dabei entstehenden Veränderungen der Spektren zu studieren. Zum gleichen Zwecke wurde ein kleiner Teil des natürlichen Kristalls pulverisiert und sowohl  $1\frac{1}{4}$  Minute als auch 10 Minuten lang geglüht. Auch hier, wie bei den künstlichen Präparaten, wurden vor dem Glühen einige Tropfen Flußsäure zugesetzt und der Platintiegel während des Glühens mit einem Deckel versehen.

Die Präparate von Yttrium-Kalziumfluorid waren zum Teil geschmolzen und hatten ein weißliches, durchscheinendes Aussehen.

### III. Untersuchung der Absorption.

a) Apparatur für das ultrarote Gebiet. Die verwendeten photographischen Platten waren Agfa-Infrarotplatten mit einem Empfindlichkeitsmaximum bei  $0,95\mu$  bzw.  $1,05\mu$ , die vor der Benutzung in Ammoniaklösung und hierauf in Methylalkohol gebadet und schließlich schnell getrocknet wurden. Die Temperatur der Bäder überschritt nicht  $10^\circ C$ . Die Aufnahmen wurden mit einem Steinheil-(3 Prismenglas)-spektrograph, mit einer Dispersion von  $125\text{ \AA}/\text{mm}$  bei  $10000\text{ \AA}$  und  $650\text{ mm}$  Brennweite, gemacht. Das Vergleichsspektrum lieferte eine Quecksilberbogenlampe.

Infolge der Wärmeschwingungen im Kristallgitter waren die Absorptionslinien bei Zimmertemperatur zu verwaschen, um sie genau messen zu können. Die weiteren Aufnahmen wurden daher nur bei der Temperatur der flüssigen Luft gemacht. Dazu wurde für das ultrarote und das sichtbare Gebiet dieselbe Anordnung benutzt, wie in Teil I beschrieben worden ist.

b) Apparatur für sichtbares Gebiet. Als Spektralapparat wurde ein Glasspektrograph in Autokollimationsanordnung benutzt, der eine Dispersion von 30 Å/mm bei 5960 Å und von 11 Å/mm bei 4700 Å besaß. Die Spektren wurden mit Agfa-Isopan-Platten für das rote Gebiet und mit Agfa-Spektralblau-Rapid-Platten für das blaue Gebiet aufgenommen.

Um den Kristall vor zu starker Erwärmung zu schützen, wurde vor ihn ein Ferrosulfatfilter geschaltet.

Als Vergleichsspektrum dienten die Linien eines Argonrohres.

c) Beschreibung der Spektren. Die Ergebnisse der Absorptionmessungen sind in den folgenden Tabellen<sup>1)</sup> zusammengestellt. Dort sind auch die seltenen Erden angegeben, welche die Linien hervorrufen. Die Zuordnung geschah für das sichtbare Gebiet nach den Absorptionsbändern der Chloridlösung<sup>2)</sup>, für das ultrarote Gebiet nach Absorptionsspektren der Oktohydrosulfate<sup>3)</sup>.

Eine schematische Darstellung der Absorptionsspektren für das ultrarote Gebiet ist in Fig. 1, für das sichtbare Gebiet in Fig. 2 für den natürlichen Kristall und in Fig. 4—5 für die Präparate, zusammen mit den Emissionslinien, dargestellt.

### 1. Natürlicher Kristall (Yttrifluorit).

Das Absorptionsspektrum des natürlichen Kristalls im ultraroten und sichtbaren Gebiet zeigt Tab. I.

Wie man aus den Figuren deutlich erkennen kann, zeigt der unbehandelte natürliche Kristall (Fig. 1 *A* und Fig. 2 *d*) starke Absorptionsgruppen, die aus scharfen Linien und Banden bestehen. Die Spektren des geglühten (1½ Min. und 10 Min.) natürlichen Kristalls (Fig. 1 *B*, und *C*, bzw. 2 *e* und *f*) sind dagegen viel schwächer und etwas geändert.

### 2. Künstliche Präparate.

Das 2%ige Präparat zeigt im Ultrarot einige Absorptionsgruppen. Sie entsprechen zweifellos den starken Absorptionsgruppen des natürlichen Kristalls; die zwei Gruppen, welche bei dem natürlichen Kristall zwischen den Wellenzahlen 11000 und 12000 cm<sup>-1</sup> liegen, treten bei den künstlichen Präparaten als eine breite Gruppe auf.

1) Dabei wurden folgende Abkürzungen verwendet: s = scharf; ss = sehr scharf; d = diffus; dd = sehr diffus; b = breit; bb = sehr breit; v = verwaschen; vv = sehr verwaschen.

2) Nach W. Prandtl und K. Scheiner, Z. anorg. allg. Chem. **220** (1934) 107.

3) Nach H. Gobrecht, Ann. Physik **5**, 28 (1937) 673.

Tab. I. Natürlicher Yttrifluorit, Absorption — 180° C, Agfa-Infrarot-1050-, Agfa-Isopan- und Agfa-Spektralblau-Rapid-Platte.

Int. u. Bem.	$\nu(\text{cm}^{-1})$	$\lambda(\text{\AA})$	Absorb. Elemente	Int. u. Bem.	$\nu(\text{cm}^{-1})$	$\lambda(\text{\AA})$	Absorb. Elemente
2	8658	11547	<i>Ho</i>		11124	8987	
1	8713	11474		10	bis	bis	<i>Ho</i>
0	8877	11262			11172	8948	
1	8934	11190			11212	8917	
1	8998	11111		8	bis	bis	<i>Ho</i>
1	9031	11070	<i>Dy</i>		11247	8889	
1	9050	11043		2	11484	8705	
2	9089	10999		10	11518	8680	
2	9122	10959		1	11548	8657	<i>Nd</i>
3 etw. b <sup>1)</sup>	9192	10876	<i>Dy, Sm</i>	10	11571	8640	
1	9200	10867	<i>Sm</i>	5	11596	8621	
2 <sup>1)</sup>	9256	10801	<i>Sm</i>	8 b	11652	8580	
3	9314	10734	<i>Dy?</i>	2 b	12328	8109	
1	9513	10509			12368	8083	
0	9572	10444		4 <sup>1)</sup>	bis	bis	<i>Er, Dy</i>
2	10151	9849			12398	8064	
	10196	9805			12420	8049	
9	bis	bis	<i>Er</i>	10	bis	bis	<i>Er</i>
	10218	9784			12443	8034	
	10229	9773		2	12472	8016	<i>Nd, Er</i>
9	bis	bis	<i>Er</i>	10	12497	8000	<i>Nd, Er</i>
	10253	9751			12527	7981	
2	10284	9721		10	bis	bis	<i>Nd, Er</i>
	10309	9698			12546	7968	
7 b <sup>2)</sup>	bis	bis	<i>Er</i>	7	12566	7956	<i>Nd, Er</i>
	10355	9655			12582	7946	
1	10376	9635		7 <sup>1)</sup>	bis	bis	<i>Nd, Er</i>
	10620	9414	<i>Sm?, Dy?</i>		12608	7929	
3 b	10874	9194			12634	7913	
1	10943	9136		10	bis	bis	<i>Nd, Er</i>
2 b <sup>1)</sup>	10996	9092			12660	7897	
	11034	9060			12673	7889	
5	bis	bis	<i>Dy</i>	10	bis	bis	<i>Nd, Er</i>
	11055	9043			12695	7875	
	11063	9037		10	12712	7864	<i>Nd, Er</i>
	bis	bis			12765	7832	
7	11085	9019		8	bis	bis	<i>Er</i>
					12778	7824	

1) Wahrscheinlich doppelt.

2) Zwei dicht nebeneinanderliegende Linien.



Tab. I (Fortsetzung).

Int. u. Bem.	$\nu(\text{cm}^{-1})$	$\lambda(\text{\AA})$	Absorb. Elemente	Int. u. Bem.	$\nu(\text{cm}^{-1})$	$\lambda(\text{\AA})$	Absorb. Elemente
8	12787	7818	<i>Er</i>		15545	6431	
2 b b	12836	7788	<i>Er</i>	2	bis	bis	
3	12883	7760	<i>Er</i>		15600	6408	
2 b b	13022	7677			15681	6375	<i>Ho</i>
2 b b	13146	7605	<i>Dy</i>	3	bis	bis	
1 etw. b	13204	7571	<i>Dy</i>		15722	6359	
	13240	7551		1	15985	6254	<i>Pr</i>
6	bis	bis	<i>Nd, Ho</i>	1	17170	5823	
	13260	7539		5	17223	5804,6	<i>Pr, Nd</i>
	13268	7535		6	17260	5792	
7	bis	bis	<i>Nd, Ho</i>	2 etw. b	17302	5778	
	13290	7522		10	17337	5766,4	<i>Nd</i>
	13330	7500					
6 <sup>1)</sup>	bis	bis	<i>Nd, Ho</i>	5	17375	5754	
	13363	7481			17406	5744	
10	13394	7664	<i>Nd</i>	1	bis	bis	<i>Nd</i>
					17438	5733	
	13442	7437		4 b d	17473	5722	
10 <sup>1)</sup>	bis	bis	<i>Nd</i>	7 b d	17514	5708	
	13490	7411					
	13562	7372			17635	5669	
10 <sup>2)</sup>	bis	bis	<i>Nd</i>	1	bis	bis	<i>Nd</i>
	13649	7325			17706	5646	
	13668	7314			18536	5393	
10	bis	bis	<i>Nd</i>	10	bis	bis	
	13690	7303			18572	5383	<i>Ho</i>
	13710	7292		3 b	18647	5361	
10	bis	bis	<i>Nd</i>	3	18671	5354,4	
	13743	7274		4	18706	5344,4	
1	14602	6846	<i>Nd</i>	2	18774	5325	
1	14644	6827	<i>Nd</i>		19100	5234	<i>Nd</i>
2	14730	6787	<i>Nd</i>	9	bis	bis	
5	14813	6749			19114	5230	
2 b	14912	6704	<i>Nd</i>		19125	5227	
3	15304	6532,4		10	bis	bis	<i>Nd, Er</i>
5	15336	6518,8			19146	5222	
3	15382	6499,3	<i>Er</i>	3 b	19180	5212	
2	15405	6489,6		6 <sup>1)</sup>	19212	5204	
3	15472	6461,5		3	19260	5191	<i>Nd, Er</i>
	15511	6445			19278	5186	
2	bis	bis	<i>Ho</i>	7	bis	bis	
	15535	6435			19306	5178	

1) Wahrscheinlich doppelt.

2) Doppelte Bande.

Tab. I (Fortsetzung).

Int. u. Bem.	$\nu$ (cm <sup>-1</sup> )	$\lambda$ (Å)	Absorb. Elemente	Int. u. Bem.	$\nu$ (cm <sup>-1</sup> )	$\lambda$ (Å)	Absorb. Elemente
9	19315 bis 19367	5176 bis 5162	<i>Nd</i>	1dd	21709	4605	<i>Pr, Nd</i>
1	19405	5152		1dd	21814	4583	<i>Pr, Nd</i>
1	19450	5140		1dd	21935	4558	<i>Pr, Nd</i>
1	19508	5125		1dd	22085	4527	<i>Pr</i>
2	19557	5112		1dd	22137	4516	<i>Pr</i>
2	19606	5099		3	22153	4513	<i>Pr, Ho</i>
1	19650	5088		6	22263	4490,5	<i>Pr, Ho, Er</i>
1	19700	5075		7	22275	4488	<i>Pr, Ho</i>
1	19777	5055		7	22284	4486,3	<i>Pr, Ho</i>
1	19985	5002		7	22325	4478	<i>Pr, Ho</i>
1	20474	4883	<i>Pr</i>	2 b b d	22378	4467	<i>Pr, Ho</i>
7	20566	4861		1d	22492	4445	<i>Pr, Ho</i>
2	20592	4855		1d	22575	4428	
2 b	20620	4848		4 b b	22713	4402	<i>Pr</i>
1 b	20676	4835		1 b b d	22850	4375	
2 b	20720	4825		1 b b d	22900	4366	
2 b	20766	4814		1	22950	4356	
1	20952	4771		1	22990	4349	
1	21034	4753		1	23010	4345	
2	21127	4732		1	23057	4336	
1	21150	4727	<i>Pr, Sm</i>	1	23093	4329	
1	21180	4720	<i>Pr</i>	1	23135	4321	
2	21214	4713	<i>Pr</i>	1	23172	4314	
1	21265	4701	<i>Pr</i>	1	23199	4309	
2	21307	4692	<i>Pr, Nd</i>	1	23382	4276	
1dd	21365	4679	<i>Pr</i>	1	23419	4269	
				1	23464	4261	

Im sichtbaren Gebiet ergibt dieses Präparat einige sehr schwache, kaum erkennbare Absorptionsbanden.

Die 10- und 20%igen Präparate zeigen im Ultrarot die fünf entsprechenden homologen Gruppen. Die fünfte langwellige Gruppe ist hier deutlich zu sehen.

Es wurde auch ein ultrarotes Absorptionsspektrum des 20%igen Präparates aus Yttriumnitrat von Merck aufgenommen, das dem des 20%igen Präparates von Kahlbaum entsprach bis auf das fehlende Absorptionsband von  $\nu = 11384 \text{ cm}^{-1}$ .

Die im sichtbaren Gebiet befindlichen Absorptionslinien des 20%igen Präparates waren im wesentlichen gleich denen des 50%igen und wurden daher nicht gemessen.

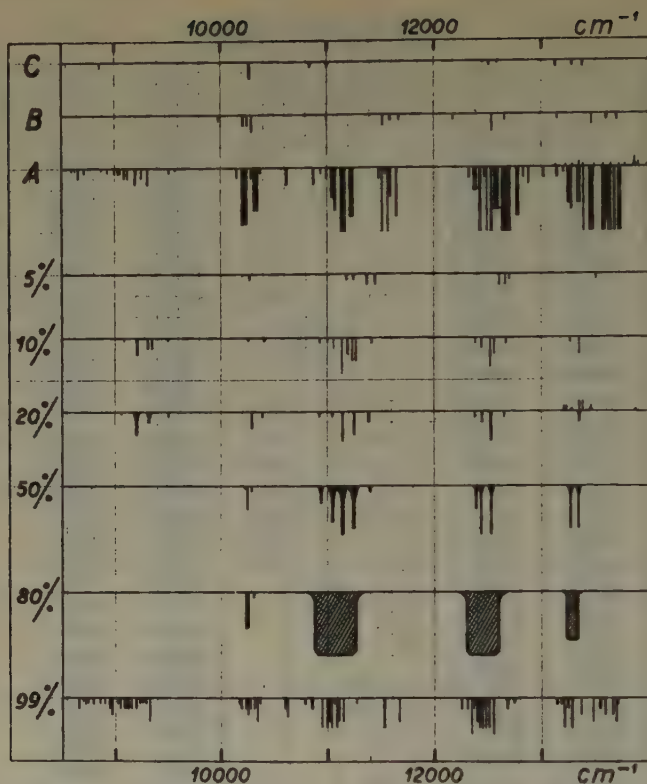


Fig. 1. Absorptionsspektren für das ultrarote Gebiet. *A* Natürlicher Kristall (Yttrifluorit); zeigt auch einige Emissionslinien (nach oben gezeichnet). *B* Nat. Kristall,  $1\frac{1}{4}$  Min. geglüht. *C* Nat. Kristall, 10 Min geglüht. Ferner künstlich hergestellte Präparate.

Die Präparate mit 50% und 80%  $YF_3$  zeigten im Ultrarot auch fünf Absorptionsgruppen, allerdings war die fünfte langwellige Gruppe zu breit, um genau angegeben zu werden. Im sichtbaren Gebiet zeigten sie drei mittelstarke Gruppen im Roten, Gelben, Blauen und eine starke Gruppe im Grünen.

In Tab. II ist das ultrarote Absorptionsspektrum des 20%igen Präparates zusammengestellt.

Man kann nun leicht erkennen, daß bei Steigerung des Yttriumgehaltes und damit des Gehaltes an seltenen Erden, in den Präparaten die Absorptionsgruppen immer diffuser werden. So zeigt also das 80%ige Präparat nur breite diffuse Bänder an Stelle von Liniengruppen. Der Grund für dieses Verhalten liegt zunächst darin, daß bei zunehmendem

Tab. II. Ultrarote Absorption des 20%igen Präparates,  
— 180° C.

Int. u. Bem.	$\nu$ (cm <sup>-1</sup> )	$\lambda$ (Å)	Int. u. Bem.	$\nu$ (cm <sup>-1</sup> )	$\lambda$ (Å)
0	9060	11035	5 b	11141	8973
4 b b d	9204	10862	4 b	11250	8886
2 b b d	9321	10726	2 b <sup>1)</sup>	11384	8782
1	9507	10516	1	12380	8075
3	10290	9716	2 <sup>2)</sup>	12448	8031
1	10390	9622	5 b	12530	7979
1 d	10925	9151	1	12656	7899
1 d	11044	9052	2 b d	13350	7489

Yttriumgehalt stärkere Absorption auftritt. Außerdem ist, wie später ausführlich gezeigt wird, bei diesen Präparaten der kristallographische Aufbau nicht einheitlich, wodurch eine Verbreiterung der Linien hervorgerufen wird.

Um die stärkere Absorption und damit das Diffuswerden der Linien zu vermeiden, wurden für die Präparate mit 98, 99 und 100%  $YF_3$  Ultra-rot-Reflexionsspektren (Dünne-Schicht-Absorptionsspektren) hergestellt. Sie waren im allgemeinen einander ähnlich und zeigten linienhafte Absorptionsgruppen, nur das Spektrum für 98% war ein wenig diffus. Ultrarote Reflexions- und Absorptionsspektren wurden auch für die 70, 80, 90 und 95%igen Präparate untersucht, wobei sich zeigte, daß sie aus lauter diffusen Bändern bestehen.

Die Aufnahmen der beiden 100%igen Präparate aus Yttriumnitrat der Firmen Merck und Kahlbaum zeigten überhaupt keinen Unterschied in ihren Spektren.

#### IV. Untersuchung der Emission.

a) Allgemeines. Bei der Emission wurden derselbe natürliche Kristall und die gleichen Präparate benutzt wie bei den Absorptionsmessungen. Die Versuchsanordnung blieb genau dieselbe wie bei den Fluoreszenzuntersuchungen der Kalziumfluorid-Phosphore (a. a. O., Teil I). Die Aufnahmen erfolgten bei Zimmertemperatur und bei der Temperatur der flüssigen Luft (—180° C).

Es wurden auch Fluoreszenzspektren mit Kathodenstrahlerregung<sup>3)</sup> aufgenommen und zwar bei Zimmertemperatur für den natürlichen Kri-

1) Fehlt im Spektrum des Präparates, hergestellt aus Yttriumnitrat der Firma Merck.

2) Vielleicht doppelt.

3) An dieser Stelle möchte ich Herrn Dipl.-Ing. H. Brackebusch für seine Mithilfe bei der Aufnahme dieser Spektren danken.



stall und bei  $-180^{\circ}\text{C}$  sowohl für den natürlichen Kristall, als auch für das 20%ige Präparat (Kahlbaum).

Dazu wurde eine Anordnung benutzt, die von Deutschbein<sup>1)</sup> näher beschrieben worden ist. Die Aufnahmen wurden mit einem kleinen lichtstarken Spektrographen von Leiß (Öffnung 1:3, Dispersion  $161\text{ Å/mm}$  bei  $5780\text{ Å}$ ) gemacht.

b) Beschreibung der Spektren. Im folgenden sind die Meßergebnisse der Emission tabellarisch zusammengestellt. In den Tabellen werden auch die seltenen Erden, welche die starken Linien hervorrufen, angeführt. Dieselben wurden bestimmt aus den Fluoreszenzspektren der Kalziumfluorid-Phosphore, welche in Teil I beschrieben worden sind.

### 1. Natürlicher Kristall.

Die Meßergebnisse der Fluoreszenzspektren des natürlichen Kristalls sind in Tab. III für Lichterregung und in Tab. IV für Kathodenstrahlerregung zusammengestellt. Eine schematische Darstellung hierzu ist in Fig. 2 zu sehen.

Aus Fig. 2 ist klar zu erkennen, daß der allgemeine Charakter der Spektren des natürlichen Kristalls in unbehandeltem Zustand im Grunde genommen immer der gleiche ist, nur daß bei tiefer Temperatur die Spektren schärfer sind als bei Zimmertemperatur. Die Spektren bei Zimmertemperatur zeigen sowohl für Kathodenstrahl-, als auch für Lichterregung eine schwache Liniengruppe im grünen Bereich, welche bei der Temperatur der flüssigen Luft nicht auftritt.

Im Spektrum mit Lichterregung tritt bei  $-180^{\circ}\text{C}$  eine besonders auffallende starke Linie im Roten bei  $6831,5\text{ Å}$  ( $14634\text{ cm}^{-1}$ ) auf, welche bei Zimmertemperatur gänzlich fehlt<sup>2)</sup>. Diese starke rote Linie tritt ebenfalls in den Spektren mit Kathodenstrahlerregung weder bei flüssiger Luft- noch bei Zimmertemperatur auf, und auch nicht im geglühten natürlichen Kristall bei der Temperatur der flüssigen Luft. Bei  $-78^{\circ}\text{C}$  (feste Kohlensäure in Azeton) war die Linie nur sehr schwach und mittelscharf zu sehen; ihre Wellenzahl betrug  $14626\text{ cm}^{-1}$ . Die Linie hat sich also um  $8\text{ cm}^{-1}$  nach den längeren Wellen zu verschoben.

Haberland, Karlik und Prziham haben vermutet, daß diese starke rote Linie durch Dysprosium hervorgerufen wird, welches nach Urbain<sup>3)</sup> ein schmales

1) O. Deutschbein, Ann. Physik (5) **14** (1932) 712.

2) Haberland, Karlik und Prziham (Wien. Ber. IIa **143** [1934] 151) haben die Wellenlänge dieser Linie mit  $681,5\text{ m}\mu$  gemessen. Sie fanden diese Linie auch bei Zimmertemperatur und gaben hierbei deren Intensität mit 1 an, während sie ihre Intensität bei der Temperatur der flüssigen Luft auf 10 schätzten.

3) G. Urbain, a. a. O.

Tab. III. Natürlicher Yttrifluorid, Emission; Lichterregung.

+ 20° C			— 180° C		
Agfa-Isopan-Platte			Agfa-Spektralrot-Rapid-		Agfa-Isopan-Platte
Int. u. Bem.	$\nu(\text{cm}^{-1})$	$\lambda(\text{\AA})$	Int. u. Bem.	$\nu(\text{cm}^{-1})$	$\lambda(\text{\AA})$ Emittierende Elemente
			0 bd	13097	7633
			1 b <sup>1)</sup>	13232	7555
			2 b <sup>1)</sup>	13294	7520
			0 etw. d	13326	7502
			3	13359	7483
			2	13376	7474
			0	13394	7464
			0 bd	13430	7444
				13480	7417
			1 d	bis	bis
				13574	7365
			0 d	13600	7351
			1 b <sup>1)</sup>	13652	7323
			0 d	13696	7299
			1 bd	13739	7277
			2 bd	13810	7239
			1 d	13865	7210
			2 bd	13902	7191
			1 b v	13955	7164
			1 v	14019	7131
			2 b b v	14088	7096
			2	14201	7040
			3	14246,4	7017
			3	14278	7002
			3	14324,5	6979
			1 s	14351	6966
			2 d	14436	6925
			3 d	14452	6918
			15 <sup>2)</sup>	14634	6831,5
			4 b bd	14874	6721
			3 d	14970	6678
			3	15046	6644,5
0 dd	15104	6619	2 v	15104	6619 Er, Dy
1 dd	15132	6607	3 v	15140	6603 Er, Eu
1 dd	15154	6597	1 v	15174	6588 Tb
1 dd	15186	6538	4	15229	6564,6 Er
2 d	15238	6561	3	15246	6557,2 Dy
			1	15266	6549

1) Diff. nach Rot.  
2) Etw. diff. nach Rot. Hat eine Linienbreite von etwa 20 Wellenzahlen.  
3) Verbunden.

Tab. III (Fortsetzung).

+ 20° C			- 180° C			
Agfa-Isopan-Platte			Agfa-Spektralrot-Rapid-		u. Agfa-Isopan-Platte	
Int. u. Bem.	$\nu(\text{cm}^{-1})$	$\lambda(\text{\AA})$	Int. u. Bem.	$\nu(\text{cm}^{-1})$	$\lambda(\text{\AA})$	Emittierende Elemente
			1	15292	6538	
			3	15310	6530	<i>Eu</i> ?
			1	15321	6525	
4d	15331	6521	3,5	15336	6519	<i>Sm</i>
			1	15351	6512	
			1	15362	6508	
2,5d	15387	6497	3 etw. d <sup>1)</sup>	15379	6501	<i>Er</i> ?
			0v	15406	6489	
2d	15467	6464	0v	15452	6470	
			2d	15493	6453	
0d	15515	6444	0	15521	6441	
1d	15555	6427	3 etw. d <sup>2)</sup>	15559	6425	
			1d	15616	6402	
0	15640	6392	2	15638	6393	
			1dd	15660	6384	} <i>Tb</i>
1bd	15729	6356	1dd	15680	6376	
0d	15748	6348	2bbd	15746	6349	<i>Tb</i>
0d	15775	6337				
0d	15815	6321	0dd	15836	6313	
0d	15909	6284	0dd	15890	6292	
			0dd	15962	6263	
1d	16016	6242	1dd	16001	6248	
2d	16076	6219	2dd	16068	6222	<i>Sm</i>
1d	16128	6199	1dd	16122	6201	
			0dd	16160	6186	
1d	16202	6170	0dd	16206	6169	
			0v	16264	6147	
			0v	16350	6115	
diff. Bande	{ 16365 bis 16474 }	6109	3dd	16431	6084	} <i>Tb, Eu</i>
		bis	3dd	16436	6083	
		6068	3dd	16458	6074	
Max. 3	16464	6072	2dd	16529	6048	
			1dd	16554	6039	
			0vv	16624	6014	
2bbd	16661	6000	4	16650	6004,3	<i>Eu</i>
			3d	16676	5995	<i>Dy</i>
			0	16727	5977	
			1	16731	5975	

1) Wahrscheinlich doppelt.

2) Vielleicht eine Gruppe.

Tab. III (Fortsetzung).

+ 20° C			- 180° C			
Agfa-Isopan-Platte			Agfa-Spektralrot-Rapid- u. Agfa-Isopan-Platte			
Int. u. Bem.	$\nu(\text{cm}^{-1})$	$\lambda(\text{\AA})$	Int. u. Bem.	$\nu(\text{cm}^{-1})$	$\lambda(\text{\AA})$	Emittierende Elemente
3 bbd	16768	5962	Bande	16757 bis 16785	5966 bis 5956	$Dy$
			Max.:			
			6	16764	5964	
			7	16776	5959	
			0	16793	5953	
			0	16818	5944	
			2s	16832	5939,4	<i>Eu</i>
			4s	16855	5931,3	<i>Eu</i>
			1	16876	5924	
			3 bbd	16960	5895	<i>Eu, Dy</i>
1 bbd	16850	5933	1 v v	17031	5870	
3 dd	16940 bis 17007	5902 bis 5878	0 v v	17102	5846	
1 dd	17056	5861	Bande	17124 bis 17218	5838 bis 5806	$Dy$
1 dd	17103	5845	Max. 5	17164	5825	
2 dd	17133	5835				
4 dd	17147	5830	2 etw. d	17242	5798	<i>Dy</i>
4 dd	17164	5825	0	17267	5790	
4 dd	17177	5820	2	17329	5769	<i>Tb, Eu, Dy</i>
4 dd	17197	5813	1	17345	5764	<i>Eu, Dy</i>
1 dd	17238	5800	0	17363	5758	
			3 etw. d	17392	5748	<i>Dy</i>
2 dd	17347	5763	8 etw. d	17438	5733	<i>Dy, Eu</i>
3 dd	17366	5757	1 d	17462	5725	<i>Dy</i>
6 d	17379 bis 17470	5752 bis 5723	3,5	17481	5719	<i>Sm</i>
diff. Bande	17511 bis 17708	5709 bis 5646	3,5 etw. d	17520	5706	<i>Sm</i>
			3,5 etw. d	17556	5694	<i>Dy, Sm</i>
Max. 5	17511 bis 17592	5709 bis 5883	1 d	17607	5678	$Dy, Sm$
			1 d	17640	5667	
			1 d	17684	5653	
			0	17725	5640	
1 v v	17751	5632	0 v v	17762	5628	
			1 v v	17778	5623	

1) Bilden eine Bande.



Tab. III (Fortsetzung).

+ 20° C			- 180° C			
Agfa-Isopan-Platte			Agfa-Spektralrot-Rapid-		u. Agfa-Isopan-Platte	
Int. u. Bem.	$\nu(\text{cm}^{-1})$	$\lambda(\text{\AA})$	Int. u. Bem.	$\nu(\text{cm}^{-1})$	$\lambda(\text{\AA})$	Emittierende Elemente
1dd	17834	5606	2 etw. d	17834	5606	<i>Er</i>
			1 etw. d	17862	5597	
1dd	17894	5587	1d	17895	5587	
1dd	17918	5579	1d	17934	5574	
			3	17964	5565	<i>Er</i>
3dd	17977	5561	1	17978	5561	
5dd	17990	5557	0	17990	5557	
5dd	18013	5550	7 etw. d	18003	5553	<i>Er</i>
5dd	18034	5544	7 etw. d	18043	5541	<i>Er</i>
4dd	18064	5534				
6dd	18091	5526	7 etw. bd	18089	5527	<i>Er</i>
4d	18168	5503	2,5d	18176	5500	
5d	18188	5497	7	18213	5489	<i>Er</i>
4d	18203	5492	1dd	18244	5480	
4d	18221	5487	1v	18292	5465	
6bd	18334	5453	6	18322	5456	<i>Er</i>
3dd	18378	5440	6	18344	5450	
4dd	18416	5429	6 <sup>1)</sup>	18378	5440	
4dd	18429	5425	5	18426	5426	
2vv	18451	5418	0	18452	5418	
			2	18460	5416	
			0s	18472	5412	
			0s	18488	5407	
			0s	18509	5401	
Bande <sup>1)</sup> {	18516 {	5399	Bande <sup>1)</sup> {	18530 {	5359	<i>Er, Eu, Tb</i>
	bis {	bis		bis {	bis	
	18578 {	5381		18570 {	5384	
Max. 10	18548	5390				
2vv	18700	5346	Max. {	4	18531	5395
1vv	18754	5331		6	18540	5392
0vv	18807	5316		8	18549	5390
1vv	18840	5306		10	18560	5386
1vv	18895	5291				
0vv	18944	5277				
0vv	18959	5273				
0vv	18990	5264				
0vv	19030	5253				
1bd	19078	5240				

1) Eine Gruppe.

Tab. III (Fortsetzung).

+ 20° C			- 180° C			
Agfa-Isopan-Platte			Agfa-Spektralrot-Rapid-		u. Agfa-Isopan-Platte	
Int. u. Bem.	$\nu(\text{cm}^{-1})$	$\lambda(\text{\AA})$	Int. u. Bem.	$\nu(\text{cm}^{-1})$	$\lambda(\text{\AA})$	Emittierende Elemente
3d	$\left\{ \begin{array}{c} 19123 \\ \text{bis} \\ 19156 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{c} 5228 \\ \text{bis} \\ 5219 \end{array} \right\}$				
1dd	19184	5211				
0dd	19221	5201				
1dd	19256	5192				
1dd	19291	5182				
0dd	19317	5175				
1dd	19346	5168				
3d	$\left\{ \begin{array}{c} 20160 \\ \text{bis} \\ 20238 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{c} 4959 \\ \text{bis} \\ 4940 \end{array} \right\}$	3d <sup>1)</sup>	$\left\{ \begin{array}{c} 20158 \\ \text{bis} \\ 20212 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{c} 4954 \\ \text{bis} \\ 4946 \end{array} \right\}$	$\left. \right\} Tb, Dy$
0vv	20265	4933	0d	20235	4941	
0vv	20287	4928	0d	20267	4933	
1dd	20310	4922	0d	20320	4920	
1vv	20430	4893	2v	$\left\{ \begin{array}{c} 20383 \\ \text{bis} \\ 20553 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{c} 4905 \\ \text{bis} \\ 4864 \end{array} \right\}$	$\left. \right\} Tb, Dy$
1vv	20490	4879	0d	20573	4859	
1vv	20512	4874	0d	20656	4840	
1vv	20545	4866	2bd <sup>1)</sup>	20710	4827	$\left. \right\} Dy$
2vv	$\left\{ \begin{array}{c} 20634 \\ \text{bis} \\ 20758 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{c} 4845 \\ \text{bis} \\ 4816 \end{array} \right\}$	1bd <sup>1)</sup>	20798	4807	
2vv	20835	4798	0v	20830	4799	
3vv	20930	4776	2d	20865	4791	
2vv	20986	4764	4d <sup>1)</sup>	20932	4776	
			3d	20985	4764	$Dy$
			1dd	21025	4755	
2vv	21058	4747	0dd	21052	4749	
			1dd	21073	4744	
2vv	21085	4741	2dd	21090	4740	$Dy$
1vv	21146	4728	1vv	21152	4726	
0vv	21196	4717	1vv	21206	4714	
			0vv	21247	4705	

1) Vielleicht eine Gruppe.

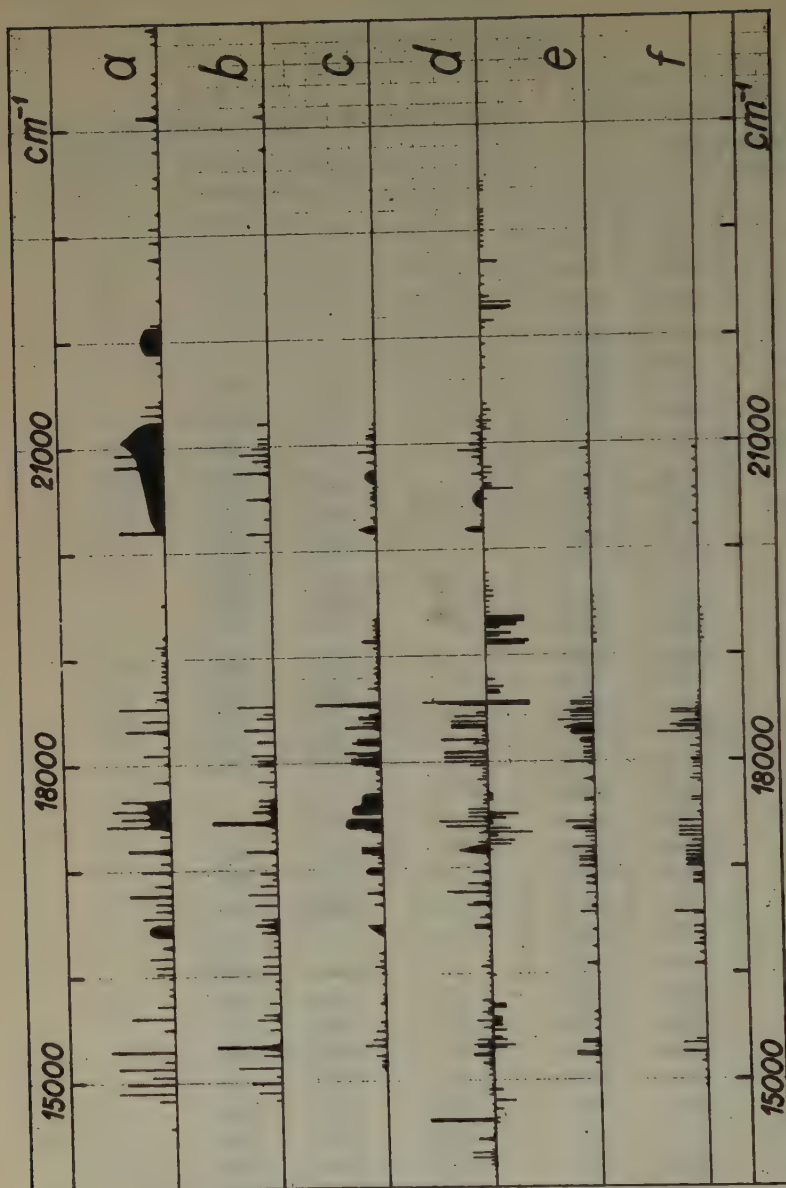


Fig. 2. Fluoreszenzspektren von Yttrifluorid (nat. Kristall aus Hundholmen). *a* Kathodenstrahlerregung bei  $+20^{\circ}\text{C}$ . *b* Kathodenstrahlerregung bei  $-180^{\circ}\text{C}$ . *c* Lichterregung bei  $+20^{\circ}\text{C}$ . *d* Lichterregung bei  $-180^{\circ}\text{C}$ ; Absorptionslinien nach unten gezeichnet. *e*, *f* Lichterregung für den geglähten ( $\frac{1}{4}$  bzw. 10 Min.) Kristall bei  $-180^{\circ}\text{C}$ .

Band von  $684\text{ m}\mu$  Wellenlänge besitzt. Die Richtigkeit dieser Vermutung dürfte aus folgenden Gründen zweifelhaft sein: Urbain hat die Spektren von Dysprosium in Kalziumfluorid-Phosphor gemessen, wobei er mit Kathodenstrahlerregung bei Zimmertemperatur arbeitete. Im vorliegenden Falle tritt beim natürlichen Yttrifluoridkristall für Kathodenstrahlerregung die rote Linie weder bei Zimmertempe-

Tab. IV. Natürlicher Yttrifluorit, Emission; Kathodenstrahl-  
erregung. Spektralapparat mit kleiner Dispersion Agfa-  
Spektralrot-Rapid-Platte.

+ 20° C		- 180° C		
Int. u. Bem.	$\nu(\text{cm}^{-1})$	Int. u. Bem.	$\nu(\text{cm}^{-1})$	$\lambda(\text{\AA})$
1d	14569			
3	14832	1	14827	6743
9	14902	4	14900	6710
8	14985	5	14985	6672
4	15053	1	15052	6642
9	15132	7	15136	6605
2	15200	3	15250	6556
10 etw. b	15294	10bd <sup>1)</sup>	15329	6522
2d	15500	2	15495	6452
7	15604	4 } <sup>2)</sup>	15585	6415
3	15722	3 }	15634	6395
1d	15832	2	15742	6351
1d	15894	1	15876	6297
1	15986	1	15952	6267
3	16027	3	16022	6240
3	16086	3	16094	6212
4	16176	3	16180	6179
2bbd	16276	1	16266	6146
4d	16375	1	16332	6121
	bis	3 } <sup>2)</sup>	16410	6092
	16492	4b }	16476	6068
5	16552	3 }	16533	6047
3d	16622			
3d	16690	4	16666	5999
7b <sup>3)</sup>	16736	5	16768	5962
3d	16860	3	16851	5933
		1	16906	5913
5d	16990	3bd	16968	5892
2d	17074	1bd	17045	5865
7bd	17185	5bd	17175	5821
		1	17270	5789
2	17328	1	17349	5762
10d	17420	10bd	17445	5731
8d } <sup>2)</sup>	17491	4bd	17546	5698
9d }	17563	3bd	17603	5679
8d }	17659	3bd	17657	5662
		1	17784	5621

1) Eine Gruppe.

2) Verbunden.

3) Vielleicht doppelt.



Tab. IV (Fortsetzung).

+ 20° C		- 180° C		
Int. u. Bem.	$\nu(\text{cm}^{-1})$	Int. u. Bem.	$\nu(\text{cm}^{-1})$	$\lambda(\text{\AA})$
3d	17842	3	17833	5606
		1	17928	5576
		3	17982	5560
1v	18014	3	18002	5553
		3	18032	5544
5	18093	4	18079	5530
1d	18172	3b	18210	5490
7bd	18320	5b	18322	5456
5	18420	3	18429	5425
		2	18472	5412
8	18535	6	18540	5392
2v	18628			
2,5d	18700			
1d	18795			
1d	18845			
1d	18892			
1d	18944			
1d	18978			
1d	19050			
1d	19077			
2d	19120			
0v	19206			
0	19510	1	20100	4974
7bb	20198	4	20172	4956
8bb	20816	1	20312	4922
8bbd	20930	4d	20500	4877
Kont. Bande mit Gruppen	20198	6d	20745	4819
	bis	1d	20815	4803
	21242			
		3d	20860	4793
Max. 7	21050	5d	20920	4779
		3	20977	4766
		2	21023	4755
		2	21074	4744
		2	21208	4713
2d	21310			
3d	21396			
0d	21440			
0d	21685			
	21807			
	21880			
3,5v	bis			
	22130			
2dd	22160			
0dd	22396			

Tab. IV (Fortsetzung).

+ 20° C		- 180° C		
Int. u. Bem.	$\nu(\text{cm}^{-1})$	Int. u. Bem.	$\nu(\text{cm}^{-1})$	$\lambda(\text{\AA})$
0v	22613			
2bd	22779			
2d	22940			
2d	23068			
0v	23210			
1v	23460			
1v	23553			
1v	23792	1v	23800	4201
1vv	23926			
1dd	24005			
4bbd	24114	2v	24111	4146
1vv	24224	1v	24225	4127
1vv	24338			
1vv	24445			
1vv	24530			
1d	24818			
1d	24890			
2bbd	24943			

ratur noch bei der Temperatur der flüssigen Luft auf. Die Linie erscheint ebenfalls nicht im Falle der Lichterregung bei Zimmertemperatur.

Das von Urbain beobachtete rote Band des Dysprosiums ist sehr wahrscheinlich ein Dublett<sup>1)</sup> mit den Wellenlängen von 685,22 und 682,23  $\mu$ , während bei Yttrifluorid nur eine einfache Linie auftritt.

Die rote Linie erscheint nur beim unbehandelten Naturkristall, nicht aber beim geglähten. Um dies zu untersuchen, wurde eine Photographie des Emissionsspektrums des unbehandelten als auch des  $1\frac{1}{4}$  Min. lang geglähten Naturkristalls gemacht, unter Verwendung einer rotempfindlichen Platte (siehe Fig. 3). Da Urbain das Dysprosiumpräparat vor der Untersuchung gegläht hatte, ist anzunehmen, daß auch dort diese rote Linie nicht auftrat.

Man kann vermuten, daß kein künstliches Präparat, welches bei seiner Herstellung gegläht wurde, diese rote Linie emittiert.

Während das Spektrum des unbehandelten natürlichen Kristalls einen hellen Hintergrund hat, zeigt er nach dem Glühen ( $1\frac{1}{4}$  Min.

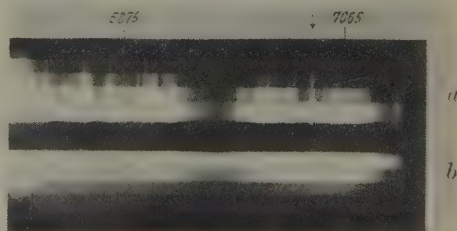


Fig. 3. Fluoreszenzspektrum des nat. Kristalls für das rote Gebiet. a) unbehandelt. b)  $1\frac{1}{4}$  Min. gegläht. ↓; Rote Linie.

1) Siehe Tab. IV in Teil I.

und 10 Min.) eine schwache kontinuierliche Schwärzung über das ganze Spektrum. Auch die Fluoreszenzspektren zeigen für den geglühten Zustand wesentliche Veränderungen.

Der geglühte Kristall zeigt auch eine schwache Absorptionsgruppe im Grün, welche gleichzeitig mit der Emission auftritt.

## 2. Künstliche Präparate.

In Fig. 4 und 5 sind die bei der Temperatur der flüssigen Luft aufgenommenen Emissionsspektren der Präparate mit 1, 2, 5, 10, 20, 50, 80, 90, 95, 98, 99 und 100 Prozent  $YF_3$  schematisch dargestellt.

Bei Zimmertemperatur waren sie im wesentlichen dieselben, nur etwas diffuser.

Tab. V gibt die Emissionslinien des 1%igen Präparates. Die Linien sind scharf und ihre Lage ist fast die gleiche wie im Falle der reinen Kalziumfluorid-Phosphore. Es war daher in diesem Falle sehr leicht,

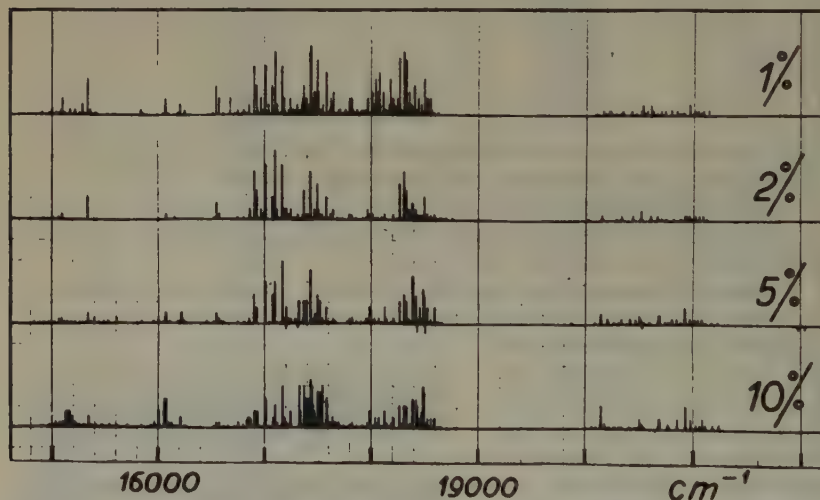


Fig. 4. Fluoreszenzspektren ( $-180^{\circ}\text{C}$ ) von künstlich hergestellten Präparaten mit 1–10%  $YF_3$ . Lichterregung.

eine Zuordnung der starken Linien mit Hilfe der Tabellen für die Kalziumfluorid-Phosphore (vgl. N. Chatterjee, a. a. O.) zu finden.

Wie Fig. 4 zeigt, kann das Spektrum für das 1%ige Präparat im wesentlichen in sechs Gruppen eingeteilt werden und zwar:

1. Eine mittelstarke Gruppe mit zwei Maxima im Rot,
2. eine schwache Gruppe im Orange,
3. eine mittelstarke Gruppe im Orange,

4. eine sehr starke und breite Gruppe im Gelb,
5. eine ebensolche im Grün,
6. eine schwache, aber sehr breite Gruppe im Blau.

Das Spektrum des 2%igen Präparates bestand auch aus scharfen linienhaften Gruppen und zeigte keinen wesentlichen Unterschied gegenüber dem des 1%igen.

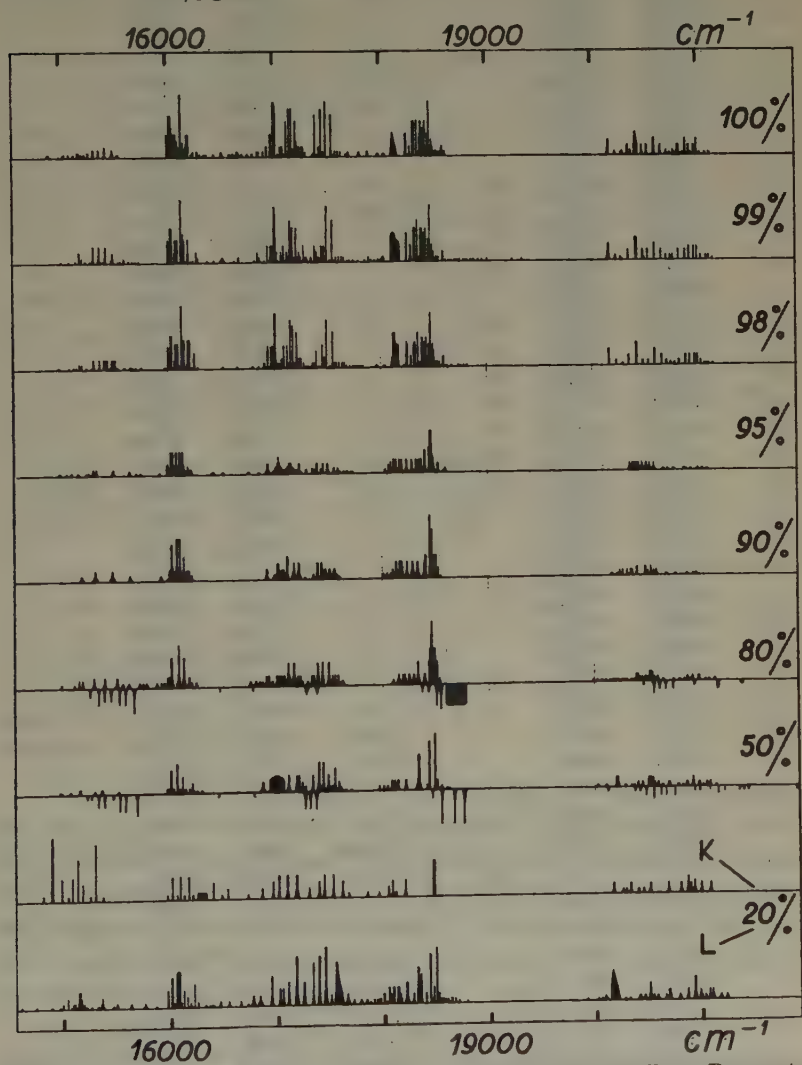


Fig. 5. Fluoreszenzspektren ( $-180^\circ$ ) von künstlich hergestellten Präparaten mit 20–100%  $YF_3$ . *K* Kathodenstrahlerregung. *L* Lichterregung. Absorptionsspektren nach unten gezeichnet.



Tab. V. Präparat 1%, Emission; — 180° C, Agfa-Isopan-Platte;  
 Lichterregung.

Int. u. Bem.	$\nu(\text{cm}^{-1})$	$\lambda(\text{\AA})$	Emittier. Elemente	Int. u. Bem.	$\nu(\text{cm}^{-1})$	$\lambda(\text{\AA})$	Emittier. Elemente
0	14903	6708	Dy	1 etw. d	17288	5783	Dy
0	14977	6675		2	17306	5777	
1	15000	6665		1 d	17326	5770	
0	15034	6650		etw.	17340	5765	Dy
0	15051	6642		diff.	bis	bis	
0	15078	6630		Bande	17359	5759	
{ 1 ss <sup>1)</sup>	15089	6625,5	Tb	Max: { 2	17346	5763	
{ 3 ss	15099	6621		{ 3	17356	5760	
1 d	15170	6590	Tb	5	17370	5755,5	Dy
1 d	15220	6568	Dy	1 etw. d	17384	5751	
2	15290	6538,4	Dy	3	17393	5748	
6 ss	15341	6516,7	Sm	2	17410	5742	Dy, Eu
1	15364	6507	Eu	9	17429	5736	
1	15842	6310,6		11	17437	5733,3	Dy
3	16074	6219,5	Sm	3	17450	5729	
2 s	16212	6166,6	Eu	1	17460	5726	Sm
1 d d	16256	6150	Tb	4	17470	5722,5	
5 ss	16550	6040,6	Sm	1	17492	5715	Dy
3 ss	16576	6031,2	Tb? Sm?	9	17497	5713,7	
3 d	16682	5993	Dy	4	17506	5710,7	Sm
1 d	16751	5968	Dy	1	17521	5706	Dy
1 d d	16808	5948		1	17535	5701	Dy
2 d	16857	5931		2	17548	5697	
8	16904	5914		7	17580	5686,7	Dy
5 d	16927	5906	Dy	1 d	17611	5677	Dy
1 d	16936	5903		3	17622	5673,2	Tb
3 d	16967	5892	Dy	2	17636	5668,7	Dy
1 d	16990	5884	Dy	4	17644	5666	
8 d	17011	5877		1 etw. d	17692	5651	Er
1 d	17020	5874		1 etw. d	17710	5645	
2 d	17038	5868		1 b v	17761	5629	
5 d	17073	5856	Dy	3 s	17798	5617	Er
10	17100	5846,3		3 etw. d	17819	5610	
2 d	17119	5840	Dy	1 etw. d	17834	5606	Er
8	17165	5824,2	Dy	1 d	17868	5595	
1	17174	5821	Dy	1 etw. d	17908	5583	Er
3 d	17183	5818		1 etw. d	17936	5574	Er
1	17225	5804		1 etw. d	17953	5569	
3 d	17242	5798		3 etw. d	17968	5564	Er
1 d	17263	5791	Dy	4 etw. d	18009	5551	
1 d	17276	5787		1 etw. d	18018	5548	

1) Trabant.

Tab. V (Fortsetzung).

Int. u. Bem.	$\nu(\text{cm}^{-1})$	$\lambda(\text{\AA})$	Emittier. Elemente	Int. u. Bem.	$\nu(\text{cm}^{-1})$	$\lambda(\text{\AA})$	Emittier. Elemente
{ 2	18032	5544	Er	5ss	18408	5431	Er
{ 6	18042	5541		1 etw. d	18425	5426	
1 etw. d	18046	5540		3	18442	5421	
{ 4	18067	5533,4	Er	0	18458	5416	
{ 7	18077	5530,4		2	18468	5413,3	Tb
2 etw. d	18084	5528		6ss	18498	5404,5	Tb
0	18104	5522	Er	3	18508	5401,6	Er
4	18117	5518		1	18512	5400	
1 etw. d	18130	5514		3	18527	5396	Dy
1 etw. d	18144	5510	Er	3	18557	5387,3	Er
2	18168	5502,7		1	18564	5385	Er, Eu
{ 6	18180	5499	Er	1 etw. d	20159	4959	Tb
{ 1 <sup>1)</sup>	18185	5498		1 etw. d	20210	4947	
3	18206	5491,2		1 etw. d	20224	4943	
1	18216	5488	Er	1vv	20340	4915	Tb
2	18222	5486,4		1 bd	20420	4896	
1	18233	5483		1	20508	4875	Tb
{ 1 <sup>1)</sup>	18240	5481	Dy, Er	2	20525	4871	Dy
{ 3	18246	5479		1	20566	4861	Dy
1	18258	5476		2	20600	4853	Dy
9	18266	5473,1	Er	1	20620	4848	
2	18271	5471,6		1 dd	20697	4830	
1 etw. d	18287	5467	Dy	1 dd	20735	4821	Er
10	18380	5460,7		1	20790	4809	
3	18323	5456		1	20842	4797	
9	18331	5453,7	Dy, Er	2	20960	4770	Dy
2	18337	5452	Er	1	21016	4757	Dy
1	18348	5449		1	21040	4752	
4	18358	5445,7		1	21092	4740	
2 etw. d	18376	5440	Dy	1	21140	4729	Dy
1 etw. d	18392	5436					

Das Spektrum des 5%igen Präparates war ein wenig diffuser als das des 1%igen. Die erste und dritte Gruppe ist hier schwächer geworden. Die vierte Gruppe zeigt keinen merklichen Unterschied. Bei der fünften Gruppe ist das Maximum durch Veränderungen der Intensitäten der einzelnen Linien nach den kürzeren Wellen zu verschoben, ohne daß dabei eine seitliche Verschiebung der Linien eintrat. Die sechste Gruppe hat sich nur ein wenig verändert.

Das Spektrum des Präparates mit 10%igem  $\text{YF}_3$ -Gehalt ist noch diffuser. Hier ist die erste und zweite Gruppe stärker geworden und hat

1) Trabant.

sich in ihrem Typus ein wenig verändert. Die dritte ist nur ganz schwach zu sehen. Die vierte hat ihren Typus etwas geändert. Die fünfte zeigt eine noch größere Maximumverschiebung nach den kürzeren Wellenlängen. Die sechste Gruppe ist stärker geworden.

Die Fluoreszenzlinien des 20%igen Präparates (aus Yttriumnitrat von Kahlbaum), welches  $1\frac{1}{2}$  Min. lang geglüht wurde, für Kathodenstrahl- als auch für Lichterregung zeigt Tab. VI. Dieses Präparat fluoreszierte am stärksten von allen, sogar stärker als der natürliche Kristall. Wegen der größeren Unschärfe der Linien war es in diesem Falle kaum möglich, eine genaue Zuordnung der Linien anzugeben.

Das Spektrum für das 20%ige Präparat ( $1\frac{1}{2}$  Min. geglüht) bei Kathodenstrahlerregung zeigt geringe Unterschiede, dagegen hat die Glühdauer bei der Präparation fast keinen Einfluß.

Das Spektrum für das 50%ige Präparat ist im Vergleich mit dem des 20%igen noch diffuser geworden und hat sich außerdem etwas geändert. Das beim 20%igen Präparat auftretende Band von  $20456\text{ cm}^{-1}$  hat sich hier nach den kürzeren Wellenlängen verschoben.

Das Spektrum des 80%igen Präparates ist wieder bedeutend diffuser als das des 50%igen, während die Spektren des 90 und 95%igen nur aus verwaschenen Linien und Bändern bestehen. Das Spektrum des 95%igen Präparates ist wohl noch ein wenig diffuser als das des 90%igen.

Die Spektren der 98, 99 und 100%  $YF_3$  enthaltenden Präparate sind einander sehr ähnlich und zeigen im Verhältnis zu den zuletzt beschriebenen Spektren eine starke Veränderung, indem sie dieselben Gruppen mit ziemlich scharfen Linien zeigen. Wenn man nun diese Spektren mit denen der 10- oder 20%igen Präparate vergleicht, so können folgende Merkmale festgestellt werden:

Hier ist die erste Gruppe ein wenig schwächer und ihr Maximum hat sich ziemlich stark nach den kürzeren Wellen verschoben.

Die zweite Gruppe ist sehr stark, ihr Maximum hat sich auch in derselben Richtung ein wenig verschoben.

Die dritte Gruppe ist nur schwach zu erkennen.

Die starke vierte Gruppe besteht aus drei Teilgruppen.

Die fünfte Gruppe hat ihren Typus verändert, aber ihr Maximum hat sich wohl nicht verschoben.

Die sechste Gruppe im Blau hat ebenfalls ihren Typus verändert.

Tab. VI. Präparat 20%, Emission — 180° C

Lichterregung			Kathodenstrahlerregung	
Int. u. Bem.	$\nu(\text{cm}^{-1})$	$\lambda(\text{\AA})$	Int. u. Bem.	$\nu(\text{cm}^{-1})$
1	13210	7568		
1	13235	7554		
2	13550	7489		
2	13382	7471		
1v	13459	7428		
1	14995	6667,1	1	14815
2	15038	6648	10 etw. b	14899
0	15070	6634	4	14985
1 etw. d	15086	6627	1	15044
1 etw. d	15104	6619	4	15084
0	15122	6611		
3dd	15140	6603	7	15136
3dd	15151	6598		
2	15165	6592		
1	15170	6590		
1	15186	6583	3	15180
0	15198	6578	1	15254
2v	15358	6509	9	15300
1v	15495	6452	1d	15372
1v	15626	6398		
1v	15758	6344		
3	15970	6260	1	15973
5s	16006	6246	4	16017
1	16028	6237		
1)	16050	6229	1	16060
6	bis	bis		
	16084	6216		
1 etw. d	16095	6211	4	16090
3 etw. d	16120	6202	1	16126
2 etw. d	16153	6189		
0	16170	6183	4	16170
1	16180	6179		
0	16194	6173		
4s	16218	6164,3	1	16210
				16248
1	16250	6152	1d <sup>1)</sup>	bis
				16334
0d	16323	6125		
0d	16365	6109		
0d	16390	6100	3	16398
1d	16458	6074	1d	16477
1d	16540	6044	2	16538

1) Eine Gruppe.



Tab. VI (Fortsetzung).

Lichterregung			Kathodenstrahlerregung	
Int. u. Bem.	$\nu(\text{cm}^{-1})$	$\lambda(\text{\AA})$	Int. u. Bem.	$\nu(\text{cm}^{-1})$
1d	16647	6005		
0d	16717	5980	1d	16724
2v <sup>1)</sup>	16765	5963		
2v <sup>1)</sup>	16832	5939	2d	16858
5 etw. bd	16940	5902	3d	16959
3 etw. b	17017	5875	4d	17018
3 etw. b	17044	5866		
4 etw. b	17098	5847	4d	17096
8 etw. b	17174	5821	4 etw. bd <sup>4)</sup>	
4 etw. b	17242	5798		
7 etw. d	17326	5770	2dd	17299
8 etw. bd	17383	5751	3dd	17391
9 etw. b	17444	5731	4dd	17440
2d	17498	5713		
Bande	{ 17525	{ 5705		
	{ bis	{ bis	4dd	17524
	{ 17617	{ 5675		
Max. 7b	17544	5698	3dd	17615
2v	17655	5663	1dd	17669
1dd	17712	5644		
1v	17779	5623		
1v	17833	5606	1dd	17846
0	17862	5597		
0	17869	5595		
1 etw. d	17900	5585		
1 etw. d	17927	5577		
1 etw. d	17945	5571	1dd	17952
1 etw. d	17962	5566		
1 etw. d <sup>3)</sup>	17993	5556		
0 etw. d	18020	5548		
3 etw. d	18042	5541	2d	18042
2	18054	5537		
3 etw. bd	18081 <sup>2)</sup>	5529	3d	18080

1) Beim Spektrum des 20%igen Präparates, das unter Verwendung von Yttriumnitrat der Firma Merck hergestellt wurde, wurde folgendes gefunden: (3)bd-16764; (2)bd-16837.

2) Vielleicht eine Gruppe.

3) Erscheint stärker beim 5 Min. geglühten Präparat sowie bei dem aus Yttriumnitrat der Firma Merck hergestellten Präparat.

4) Bei dem Präparat, hergestellt aus Yttriumnitrat der Firma Merck, wurde folgendes beobachtet: (3)-18059; (1)-18108; (1)-18412; (5) b. d. (eine Gruppe)-18428; (2)-18473.

Tab. VI (Fortsetzung).

Lichterregung			Kathodenstrahlerregung	
Int. u. Bem.	$\nu(\text{cm}^{-1})$	$\lambda(\text{\AA})$	Int. u. Bem.	$\nu(\text{cm}^{-1})$
3 etw. d	18119 <sup>1)</sup>	5518	1d	18114
3 etw. b	18134	5513		
2 etw. b	18146	5509		
1	18158	5506		
4v	18210	5490	3dd	18202
2v	18272	5471		
diff. Bande	{ 18300	{ 5463		
	{ bis	{ bis		
	{ 18354	{ 5447		
Max. { 6	18316	5458		
	5	5452		
2 etw. d	18388	5437		
8 etw. d	18429 <sup>1)</sup>	5425		
1	18448	5419		
3s	18461 <sup>1)</sup>	5415,3		
0	18474	5412		
9	18488	5407,4	6b <sup>2)</sup>	18468
2	18511	5401		
1	18520	5398		
1	18532	5395		
1	18544	5391		
1	18564	5385		
0	18577	5382		
1	18588	5378		
0	18602	5374		
1d	18626	5367		
1b	18629 <sup>2)</sup>	5366		
1d	18663	5357		
0	18700	5346		
0	18779	5324		
0	20019	4994		
1dd	20084	4978		
diff. Bande	{ 20133	{ 4966	2dd	20170
	{ bis	{ bis		
	{ 20222	{ 4944		
Max. 5	20156	4960	1dd	20260
			1dd	20290
			2dd	20336
1v	20410	4898	1dd	20406

1) Bei dem Präparat, hergestellt aus Yttriumnitrat der Firma Merck, wurde folgendes beobachtet: (3)-18095; (1)-18108; (1)-18412; (5) b. d. (eine Gruppe)-18428; (2)-18473.

2) Eine Gruppe.

Tab. VI (Fortsetzung).

Int. u. Bem.	Lichterregung		Kathodenstrahlerregung	
	$\nu(\text{cm}^{-1})$	$\lambda(\text{\AA})$	Int. u. Bem.	$\nu(\text{cm}^{-1})$
1v	20457	4887	1dd	20457
3dd	20504	4876		
1dd	20537	4868	2dd	20520
1v	20577	4858		
1v	20658	4839		
2bbd	20689	4832	2dd	20690
1v	20787	4809	2dd	20807
2d	20863	4792	3dd	20877
4d	20932	4776	2dd	20900
2dd	20982	4765	2dd	20937
1dd	21028	4754	2dd	21000
2dd	21070	4745		
2dd	21096	4739	2dd	21090
1vv	21175	4721		
1vv	21232	4709		

Die Meßergebnisse der starken Linien für das 100%ige Präparat sind in Tab. VII zusammengestellt.

Eine Zuordnung der Linien hierbei ist schwer zu finden, da die Fluoreszenzspektren der einzelnen seltenen Erden mit reinem  $YF_3$  als Grundmaterial wegen der Beimengungen des Yttriums bisher noch nicht aufgenommen wurden<sup>1)</sup>.

### V. Die Struktur des Yttrifluorits.

a) Künstliche Präparate. Aus dem früher Gesagten kann man schon einiges über die allgemeine Struktur des Kristallgitters der künstlichen Präparate schließen. Man kann ohne weiteres annehmen, daß das Gitter des 1%igen Präparates im wesentlichen das gleiche ist, wie das für das reine Kalziumfluorid, das bekanntlich dem flächenzentrierten kubischen System angehört. Der experimentelle Beweis für diese Annahme ist die Tatsache, daß die Emissionslinien für das 1%ige Präparat scharf sind und in Lage und relativer Intensität sehr genau mit jenen für die reinen Kalziumfluorid-Phosphore übereinstimmen.

Das Emissionsspektrum des 2%igen Präparates gibt ebenfalls scharfe Linien, welche zwar in ihrer relativen Intensität kleine Veränderungen aufweisen, ihre Lage jedoch ist die gleiche geblieben wie beim 1%igen Präparat.

1) Über ein Emissionsspektrum des Europium mit  $YF_3$  als Grundmaterial siehe N. Chatterjee (a. a. O.).

Tab. VII. Präparat 100%  $YF_3$ , Emission  $-180^\circ C$ ,  
Lichterregung.

Int. u. Bem.	$\nu(cm^{-1})$	$\lambda(\text{\AA})$	Int. u. Bem.	$\nu(cm^{-1})$	$\lambda(\text{\AA})$
2d	15424	6482	2 etw. d	17283	5784
4b <sup>1)</sup>	16008	6245	2 etw. d <sup>5)</sup>	17308	5776
7	16028	6237	1dd <sup>6)</sup>	17356	5760
7	16032	6236	7	17398	5746
7	16042	6232		17379	5752
5	16048	6230	Bande <sup>6)</sup>	bis	bis
4	16064	6223		17404	5744
4	16076	6219	3	17384	5751
4	16087	6214	2 Max.	17393	5748
3	16099	6210	2	17436	5733,7
2	16111	6205	8 <sup>7)</sup>	17456	5727
10 <sup>1)</sup>	16134	6196	1 <sup>7)</sup>	17474	5721
2	16144	6193	9	17496	5714
3	16157	6188	7	17549	5697
2	16179	6179			
4 <sup>3)</sup>	16187	6176	diff. Bande	18105	5522
	bis	bis		bis	bis
	16209	6168		18177	5500
1 etw. bd	16908	5913	4 Max.	18125	5416
2 etw. bd	16941	5901	4 etw. d	18252	5477
4 etw. bd	16978	5888	2 etw. d	18287	5467
	16998	5881			
Bande	bis	bis	6	18316	5458
	17026	5872		bis	bis
Max. 9 <sup>4)</sup>	17008	5878		18333	5453
2	17070	5857	6	18354	5447
2	17090	5850	4	18383	5438
6	17124	5838	6 <sup>1)</sup>	18394	5435
8	17153	5828	5 etw. d <sup>2)</sup>	18406	5432
8	17175	5821	5 etw. d	18414	5429
6	17212	5808	6 <sup>1)</sup>	18431	5424
3	17225	5804	4 <sup>1)</sup>	18454	5417
2	17239	5799	9	18468	5413
2	17251	5795	2	18478	5410
2 etw. d	17275	5787	3	18490	5407
			2 <sup>1)</sup>	18502	5403

1) Wahrscheinlich doppelt.

2) Verbunden.

3) Vielleicht eine Gruppe.

4) Zwei Maxima.

5) Erscheint schwächer.

6) Erscheint nur.

7) Erscheint mit Intensität 3, bei dem Präparat hergestellt aus Yttriumnitrat der Firma Merck.



Tab. VII (Fortsetzung).

Int. u. Bem.	$\nu(\text{cm}^{-1})$	$\lambda(\text{\AA})$	Int. u. Bem.	$\nu(\text{cm}^{-1})$	$\lambda(\text{\AA})$
2 etw. b	18590	5378	2 etw. b	20536	4868
3 bbd	20467	4957	3 etw. b	20601	4853
2 bbd	20356	4941	2 etw. b	20663	4838
diff. Bande	20442	4898	2 bbd	20830	4799
	bis	bis	3 etw. d	20898	4784
	20450	4889	2 etw. d	20931	4776
Max. 4	20427	4894	2 etw. d	20979	4765
2 etw. bd	20487	4880	3 etw. bd	21004	4760

Das Emissionsspektrum für das 5%ige Präparat zeigt mehr Abweichungen in der relativen Intensität der Linien, ohne aber seitliche Verschiebungen aufzuweisen.

Es nimmt also die Störung des reinen Kalziumfluoridgitters allmählich mit dem Gehalt an Yttriumfluorid zu und damit auch mit der Steigerung des Gehaltes an Fluoriden der seltenen Erden. Dies führt zur Annahme, daß die gebildeten Mischkristalle dem Substitutionstypus angehören, wobei Yttrium an die Stelle des Kalziumatoms in dem kubischen Gitter tritt. Bei der Bildung eines Einlagerungsgitters wären stärkere Veränderungen in den Spektren zu erwarten. Die Annahme, daß sich hier ein Substitutionsgitter bildet, wird auch vor allem durch die Tatsache erhärtet, daß die scheinbaren Ionenradien für  $Y^{+++}$  und  $Ca^{++}$  (mit dem Wert 1,06 Å) zusammenfallen.

Aus Fig. 4 und 5 kann man ohne weiteres entnehmen, daß dieser einheitliche Charakter des Gitters bis mit 50% bestehen bleibt. Bei 80% kann man über die Beschaffenheit des Gitters nichts aussagen, da hier die Gruppen sehr diffus sind.

Bei den 90- und 95%igen Präparaten ist kein einheitliches Gitter mehr vorhanden, da die entsprechenden Spektren nur noch aus verwaschenen Linien und Bändern bestehen. Es bildet sich hier zweifellos ein kompliziertes System von verschiedenen Mischkristallen, welches die Verwaschenheit der Spektrengruppen verursacht.

Auch die Beschaffenheit der Reflektionsspektren bestärkt die obige Annahme. Die Reflektionsspektren für 70, 80, 90 und 95%ige Präparate bestehen nämlich aus diffusen Bändern, obwohl bei der Reflektion eine Absorption nur durch eine dünne Schicht der Substanzoberfläche eintritt. Dies bedeutet, daß die obigen Präparate keinen einheitlichen Charakter mehr im Kristallgitter besitzen, sondern sie stellen eben ein kompliziertes System von Mischkristallen dar.

Die Reflektions- und Emissionsspektren bei 98, 99 und 100%igen Präparaten hingegen bestehen aus linienhaften Gruppen, was bedeutet, daß das Kristallgitter wieder mehr oder weniger einheitlich geworden ist. Da für diese Fälle die Emissionslinien den entsprechenden seltenen Erden nicht zugeordnet werden konnten, war es nach den bisherigen Ergebnissen nicht möglich, den Typus der Gitterstruktur festzustellen.

b) Natürlicher Kristall. Die Gruppen der Emissionsspektren für den natürlichen Kristall haben im allgemeinen ein anderes Aussehen gegenüber denen der künstlichen Präparate. Aus diesem Grunde läßt sich schwer ein Vergleich ziehen zwischen dem Spektrum des natürlichen Kristalls mit jenem der Präparate. Nur die sechste blaue Gruppe, welche im Gegensatz zu den anderen, mehr oder weniger miteinander verbundenen Gruppen, vereinzelt liegt, bildet eine Vergleichsmöglichkeit für die Struktur des Gitters. Man kann aus den Fig. 2, 4, 5 klar erkennen, daß diese blaue Gruppe für den natürlichen Kristall im Aussehen sehr ähnlich jener des 10- und 20%igen Präparates ist. Daraus kann man schließen, daß der Prozentgehalt in  $YF_3$  für den natürlichen Kristall zwischen 10 und 20% liegt.

## VI. Röntgenuntersuchungen.

Debye-Scherrer-Diagramme<sup>1)</sup> wurden aufgenommen für den natürlichen Kristall (unbehandelt und 10 Min. geglüht), für die künstlichen Präparate mit 1, 20, 50, 70, 80, 90, 95 und 100%  $YF_3$  und schließlich auch für reines Kalziumfluorid, welches künstlich hergestellt und nicht geglüht wurde.

Beim reinen Kalziumfluorid wurden folgende Linien mit den angegebenen Intensitäten gefunden:

(111)7;	(022)10;	(113)4;	(222)0;	(004)2;
(133)2;	(024)0;	(224)4;	(115 u. 333)2;	
(044)2;	(135)3;	(244 u. 006)0;	(026)3;	
(335)1;	(226)0;	(444)1.		

---

1) Die Aufnahmen wurden freundlicherweise von Herrn Dr. W. Schmidt im Röntgeninstitut der Technischen Hochschule Dresden gemacht, wofür ihm hier gedankt sei. Es diente hierzu als Strahlungsquelle eine Kupferantikathode, deren  $\beta$ -Strahlung mit einem Nickelblech abgefiltert wurde. Der Kameraumfang betrug, unter Berücksichtigung der Filmdicke, 180 mm; zum Einbringen der Substanz wurden zylindrische Kollodiumhülsen von 0,5 mm innerem Durchmesser verwendet.

Der natürliche Kristall ergab folgende Linien:

(111)8; (022)10; (113)7; (004)3;  
 (133)4; (024)1; (224)7; (115 u. 333)4;  
 (044)4; (135)6; (006 u. 244)1; (026)7;  
 (044)4; (135)6; (006 u. 244)1; (026)7;  
 (335)4; (226)2; (444)6.

Die Gitterkonstanten sind in Tab. VIII zusammengestellt.

Tab. VIII. Gitterkonstanten nach Debye-Scherrer-Aufnahmen in ÅE.

	Eigene Messungen	Nach Goldschmidt u. Thomassen
Yttrifluorit (natürlicher Kristall aus Hundholmen) . . . . .	5,481	5,49 ± 0,004
Yttrifluorit (natürlicher Kristall 10 Min. geglüht) . . . . .	5,455	
Fluorit (aus Hasselbach in Baden)		5,47 ± 0,004
Künstliches Präparat 0% ( $\text{CaF}_2$ , nicht geglüht) . . . . .	5,465	
Präparat 1% . . . . .	5,460	
Präparat 20% . . . . .	5,487	
Präparat 50% . . . . .	5,500	
Präparat 70% . . . . .	{ 5,531 5,462	
Präparat 80% . . . . .	{ 5,63 5,51	

Fig. 6 stellt die Debye-Scherrer-Diagramme schematisch dar.

Aus dieser Tabelle ersieht man, daß das Gitter seinen einheitlichen Charakter bis mit 50%  $\text{YF}_3$  beibehält. Dies bedeutet eine vollkommene Übereinstimmung mit den mikroskopischen Untersuchungen von Vogt<sup>1)</sup> und den Fluoreszenzuntersuchungen (Abschnitt V) und bestätigt die Annahme, daß ein Gitter vom Substitutionstypus entsteht. Die Erweiterung der Würfelkante des Gitters mit zunehmendem Prozentgehalt an  $\text{YF}_3$  ist, nach Goldschmidt und Thomassen, durch den teilweisen Ersatz des Kalziums durch Yttrium bedingt. Da Yttrium und Kalzium denselben Ionenradius besitzen, muß diese Erweiterung durch eine »Lockerung« der chemischen Bindung verursacht werden.

Durch Interpolation der Daten in Tab. VIII erhält man für den natürlichen Kristall an  $\text{YF}_3$ -Gehalt etwa 14%.

1) Th. Vogt, a. a. O.

Zwischen 50- und 70%  $YF_3$  endet die Bildung von isomorphen Mischkristallen und es beginnt ein Gemenge zweier Kristallsysteme. Diese beiden gehören wie die Debye-Scherrer-Linien zeigen, dem kubischen Typus an<sup>1</sup>). Es ist anzunehmen, daß das Kristallsystem mit der größeren

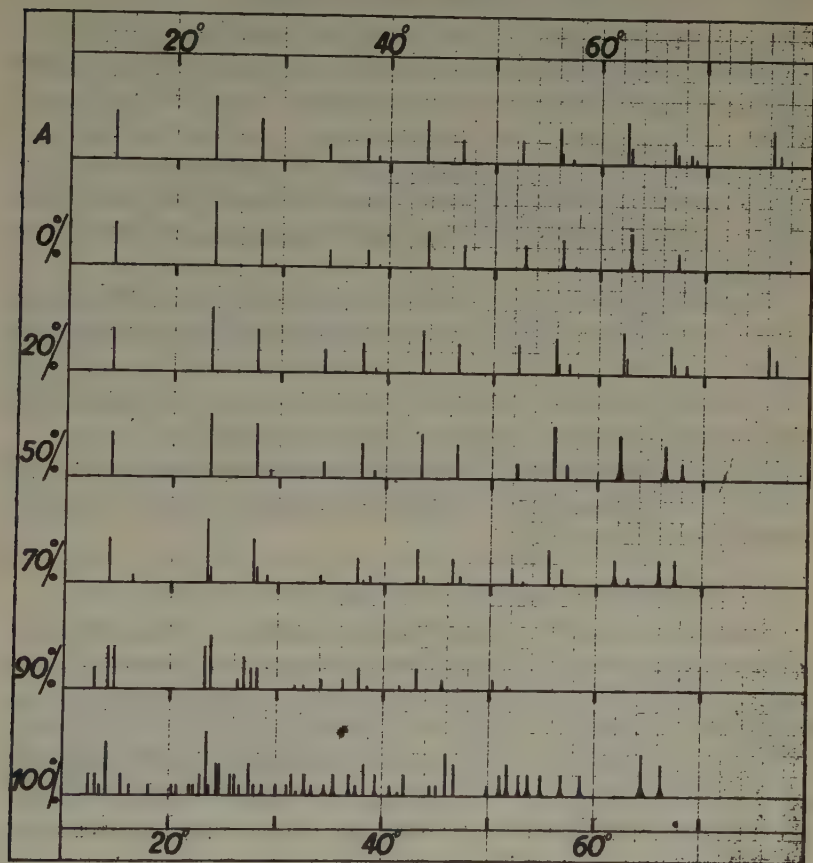


Fig. 6. Schematische Darstellung der Debye-Scherrer-Diagramme. Ordinate: Intensität; Abscisse: Reflexionswinkel.

Gitterkonstante einen größeren Yttriumgehalt als das andere aufweist. Aus den Intensitäten der Linien für 70%  $YF_3$  ist zu entnehmen,

4) Th. Vogt (a. a. O.) hat im gleichen Gebiet ebenfalls zwei Modifikationen erhalten und zwar neben einer isotropen noch eine anisotrope, optisch negative Substanz.



daß das erstere System hier quantitativ stärker beteiligt ist als das letztere.

Bei dem Präparat mit 80%  $YF_3$  ist der Unterschied der Gitterkonstanten größer geworden und die Anteile beider Kristallsysteme sind einander ungefähr gleich geworden. Zwischen den einzelnen starken Linien treten kaum wahrnehmbare neue Linien auf. Diese Linien entstehen höchstwahrscheinlich durch ein drittes Kristallsystem, welches noch weniger bzw. kein Kalzium mehr enthält.

Bei 90%  $YF_3$  zeigen sich ebenfalls drei Kristallsysteme, wobei die beiden ersteren, bei noch größerem Unterschied der Gitterkonstanten, wiederum quantitativ fast gleichstark beteiligt sind und das dritte etwas stärker geworden ist.

Eine Debye-Aufnahme bei 95%  $YF_3$  ergab Linien, welche auf ein überaus kompliziertes System von verschiedenen Mischkristallen hindeuten.

Das sehr linienreiche Debye-Scherrer-Diagramm für 100%  $YF_3$  zeigt, daß  $YF_3$  nicht dem kubischen System angehört<sup>1)</sup>).

Aus den Ergebnissen der Röntgenuntersuchungen und der Untersuchung über Emissionsspektrum des  $YF_3$ <sup>3)</sup> ergeben sich nun folgende abschließende Bemerkungen:

#### A. Künstlich hergestellte Präparate mit 0—50% $YF_3$ .

Zunächst hat man für reines  $CaF_2$  ein stabiles kubisches flächenzentriertes Gitter. Durch Zusatz geringer Mengen von Yttrium, beziehungsweise seltener Erden, bleibt das Gitter vom makroskopischen Standpunkt aus dasselbe. Hierbei werden einige  $Ca^{++}$ -Ionen von  $Y^{+++}$  (bzw. S.E.)-Ionen ersetzt, was eine »Lockerung« der Bindung und damit eine Erweiterung der Würfelkante des Gitters verursacht. Daß eine »Lockerung« der chemischen Bindung stattfindet, ist auch bestätigt

1) Eine genauere Auswertung dieser Aufnahme wurde nicht durchgeführt.

2) W. Nowacki (Z. Kristallogr. [A] 100 [1938] 242) untersuchte ein kubisches  $YF_3$ , das eine Gitterkonstante von  $5,644 \pm 0,003$  Å besitzt. Das verwendete  $YF_3$  wurde durch Fällung einer Y-Salzlösung mit  $NaF$  erhalten. Diese Modifikation konnte aber nur einmal und in nicht wieder reproduzierbarer Weise dargestellt werden. Das durch Fällung mit  $HF$  erhaltene  $YF_3$  ergab ein viel linienreicheres Diagramm und entspricht einer stabileren, nicht kubischen (wahrscheinlich zweiaxigen) Modifikation, die auch in dem hier untersuchten Präparat vorzuliegen scheint. Nach V. M. Goldschmidt, Fortschr. d. Min. Krist. u. Petrographie 15, 2 (1931) 102 ist  $YF_3$  rhombisch.

3) Vgl. N. Chatterjee, a. a. O. Teil I.

durch die Tatsache, daß die Absorptionsgruppen nach längeren Wellenlängen verschoben werden (vgl. Fig. 4). Der Substitutionstypus des Gitters wird bis zu 50% beibehalten.

### B. Natürlicher Kristall.

Die Röntgenuntersuchungen haben gezeigt, daß der natürliche Kristall ein homogenes kubisches Gitter mit etwa 14%  $YF_3$ -Gehalt besitzt. Ein ähnliches Röntgenspektrum zeigen auch die künstlichen Präparate bis 50%  $YF_3$ . Dies bedeutet, daß ein künstlich hergestelltes Präparat von Yttrifluorit mit etwa 14%igem  $YF_3$ -Gehalt eine mit der des natürlichen Kristalls vollkommen identische grobe Gitterstruktur besitzt. Vom molekularen Standpunkt aus jedoch, sind die beiden Gitter verschieden, da das Fluoreszenzspektrum des natürlichen Kristalls, abgesehen von der blauen Gruppe, einen ähnlichen, in Einzelheiten aber deutlich verschiedenen Typus von dem des 10%igen und 20%igen Präparates hat<sup>1)</sup>. Die Gründe dafür sind wahrscheinlich folgende:

a) Der natürliche Kristall (Yttrifluorit) hat nach der Schätzung von Goldschmidt und Thomassen<sup>2)</sup> nach röntgenspektrographischer Methode folgende Bestände im Mengenverhältnis:

<i>La</i>	<i>Ce</i>	<i>Pr</i>	<i>Nd</i>	61	<i>Sm</i>	<i>Eu</i>	<i>Gd</i>	<i>Tb</i>	<i>Dy</i>	<i>Ho</i>
4	20	5	20	0	10	0	15	2	10	2?
			<i>Er</i>	<i>Tu</i>		<i>Yb</i>	<i>Cp</i>			
			10	0,1?		7	2?			

Eine röntgenospektrographische Untersuchung des Yttriumoxyds (hergestellt aus Yttriumnitrat von der Firma Kahlbaum) ergab etwa das folgende Mengenverhältnis:

<i>La</i>	<i>Ce</i>	<i>Pr</i>	<i>Nd</i>	61	<i>Sm</i>	<i>Eu</i>	<i>Gd</i>	<i>Tb</i>	<i>Dy</i>	<i>Ho</i>
0	1	1	3	0	10	3	35	8	35	6
			<i>Er</i>	<i>Tu</i>		<i>Yb</i>	<i>Cp</i>			
			6	?		2?	0			

1) Derartiges Verhalten wurde auch von O. Deutschbein bei dem kubischen  $MgO$ -Gitter beobachtet und zwar mit eingebettetem  $Cr^{+++}$  (Ann. Physik 14 [1932] 728) und zusammen mit R. Tomaschek an  $MgO$ - $Sm$ -Phosphoren (Ann. Physik 16 [1933] 943). Entsprechende Änderungen in Spektren von  $MgO$ - $Eu$ -Phosphoren verschiedener Herstellungsart hat auch H. Keller im hiesigen Institut gefunden (noch nicht veröffentlichte Diplomarbeit, 1937).

2) Geochemische Verteilungsgesetze III, 1924.

Die Konzentration der einzelnen seltenen Erden war also nicht genau dieselbe in den beiden Fällen.

b) Die Verteilung der verschiedenartigen Ionen des natürlichen Kristalls ist äußerst regelmäßig, während die der künstlichen Präparate nicht so sehr regelmäßig ist<sup>1)</sup>. Außerdem haben die künstlich hergestellten Präparate Spannungen, die wahrscheinlich durch die verhältnismäßig schnelle Abkühlung bei ihrer Herstellung hervorgerufen worden sind. Die Kristallfelder des natürlichen Kristalls sind daher, statistisch betrachtet, regelmäßiger als die des künstlichen Präparates mit gleichem Prozentgehalt an Y bzw. anderer S.E. Dies ist der Grund für die größere Schärfe der Spektrallinien des natürlichen Kristalls.

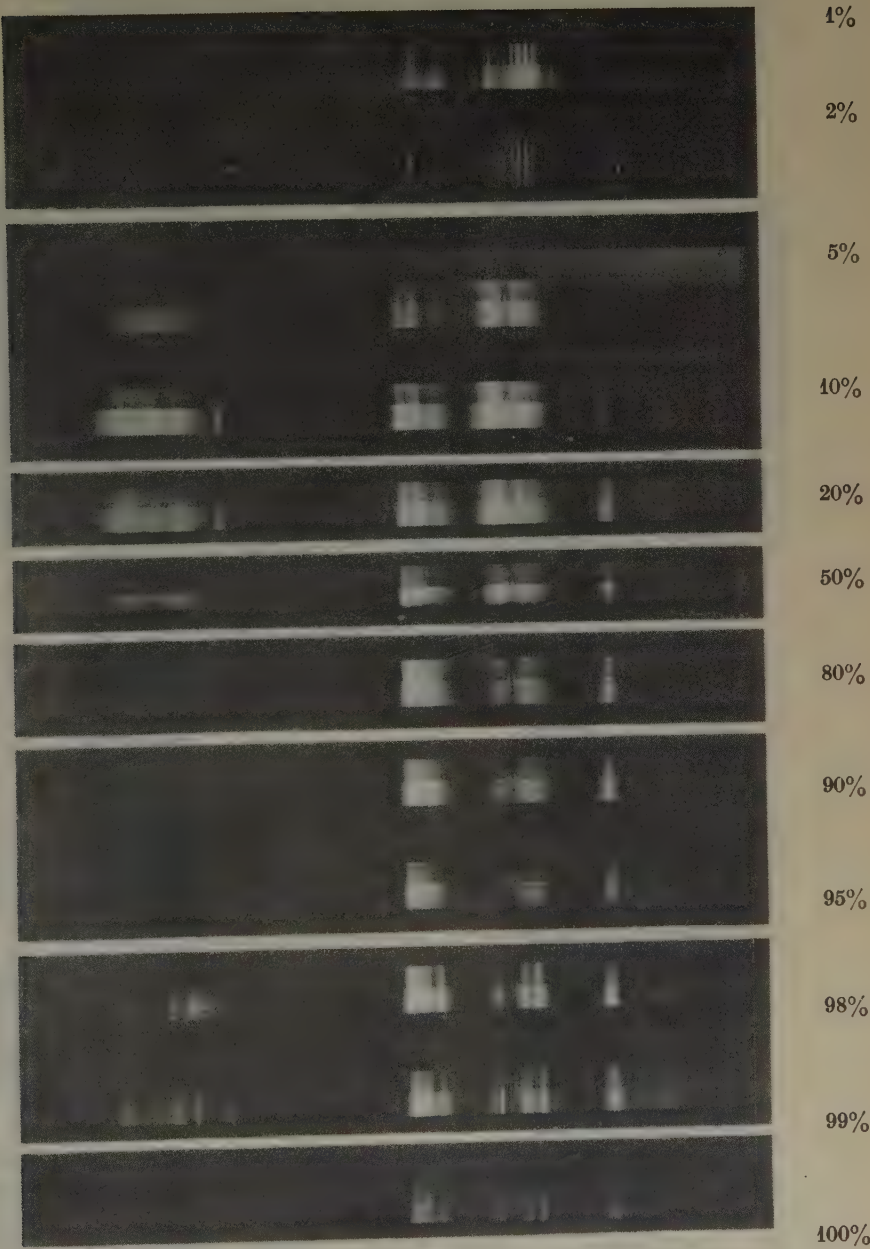
Daß das Gitter des natürlichen Kristalls äußerst regelmäßig aufgebaut ist, zeigt auch das Verhalten der roten Emissionslinie (6834,5 Å). Diese Linie tritt nur bei sehr niedriger Temperatur (fl. Luft) außerordentlich stark auf, also bei nur geringer Störung des Feldes durch die Gitterschwingungen. Bei einer stärkeren Störung des Gitters, schon bei der Temperatur der festen Kohlensäure, erscheint diese Linie nur sehr schwach, während bei gewöhnlicher Temperatur die Linie kaum zu sehen ist. Nach dem Glühen des natürlichen Kristalls, wobei Störungen und Spannungen in den Kristallfeldern entstanden sind, tritt die rote Linie selbst bei tiefer Temperatur nicht mehr auf. Diese Störungen sind auch verantwortlich für die Änderungen im Spektrentypus des geglühten natürlichen Kristalls (Fig. 1 u. 2).

### C. Künstliche Präparate, 50—100% $YF_3$ .

Die Vorgänge der Mischkristallbildung für das Gebiet 50—95%  $YF_3$  sind bereits im Abschnitt über röntgenographische Untersuchungen beschrieben worden. Über 95%, wie schon im Abschnitt V berichtet worden ist, tritt ein einheitliches Kristallgitter auf, das die gleiche Struktur wie reines  $YF_3$  zeigt. Wahrscheinlich bilden sich hier Substitutionsmischkristalle, wobei das  $Ca^{++}$ -Ion die Stelle des  $Y^{+++}$ -Ions einnimmt.

Man sieht also, daß die kristallographischen Verhältnisse beim Übergang von reinem  $CaF_2$  über Yttrifluorit zu  $YF_3$  äußerst verwickelt sind und daß, vor allem in dem Gebiet zwischen 70 und 95%  $YF_3$ , verschiedene Kristallstrukturen sich zum Teil nebeneinander und zum Teil

1) Das läßt sich daraus erklären, daß der natürliche Kristall sehr langsam und unter hohem Druck auskristallisiert ist. Die künstlichen Präparate wurden dagegen unter einem Druck von 1 Atm. hergestellt und schnell abgekühlt.



4916      Hg      5461

Fig. 7. Fluoreszenzspektren der künstlichen Präparate (1–100%) bei Licht-  
erregung und  $-180^{\circ}\text{C}$ .



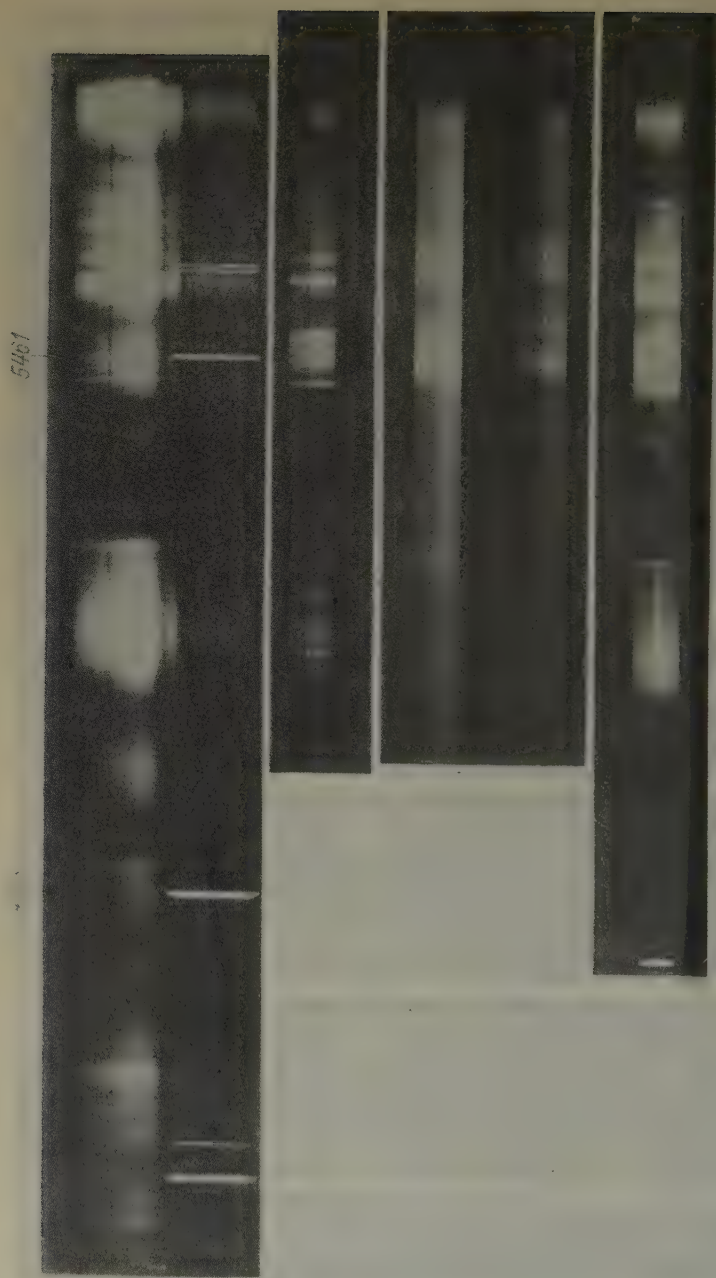


Fig. 8. Emissionsspektren von natürlichem Kristall (Yttrifluorit). *a* Kathodenstrahlerregung ( $-180^{\circ}\text{C}$ ). *b* Lichterregung ( $-180^{\circ}\text{C}$ ). *c*  $1\frac{1}{4}$  Min. geglüht ( $-180^{\circ}\text{C}$ ). *d* 10 Min. geglüht ( $-180^{\circ}\text{C}$ ). *e* Lichterregung ( $+20^{\circ}\text{C}$ ).

als Mischkristalle bilden. Dementsprechend sind auch die Veränderungen der Absorptions- und Emissionsspektren komplizierter als wie sie R. u. H. Tomaschek [Ann. Physik IV, 84 (1928) 1047] an *Sm*-Phosphoren, beim Übergang von *CaS* zu *SrS*, beobachtet haben, wo eine reine, isomorphe Mischkristallbildung vorliegt.

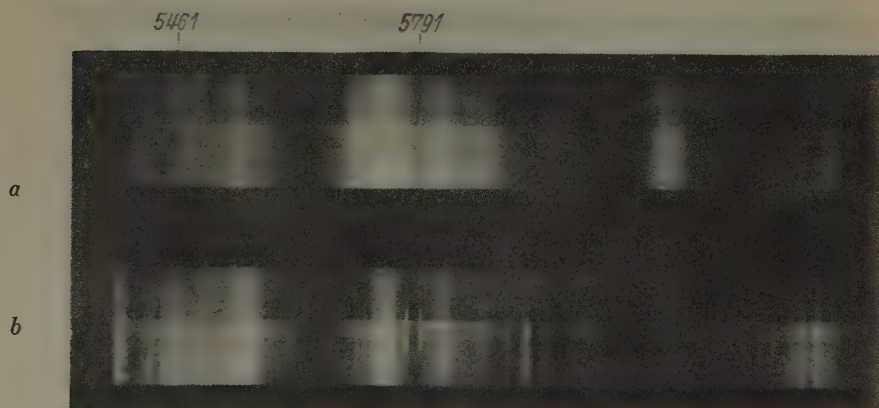


Fig. 9. Emissionsspektren *a* von künstlichem Präparat (20%) und *b* natürlichem Kristall.  $-180^{\circ}\text{C}$ , Lichterregung.

Die erhaltenen Spektren für den natürlichen Kristall sowie für die künstlichen Präparate finden sich in den vorstehenden Fig. 7, 8 und 9.

### Zusammenfassung.

1. Es wurden Absorptions- und Emissionsspektren von natürlichem Yttrifluorit sowie einer Reihe von künstlichen Präparaten verschiedener Zusammensetzung aufgenommen.

2. Im Vergleich dazu wurden Debye-Scherrer-Diagramme hergestellt.

3. Aus dem Vergleich der Emissions-, Absorptions- und Debye-Scherrer-Aufnahmen werden Angaben über die Struktur der untersuchten Substanzen mitgeteilt.

Vorliegende Arbeit wurde im Physikalischen Institut d. T. H. Dresden angefertigt. Der benutzte Steinheil-Spektrograph war Herrn Prof. Dr. Tomaschek von der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft zur Verfügung gestellt worden, wofür an dieser Stelle ge-

dankt sei. Insbesondere aber danke ich Herrn Prof. Dr. Tomaschek für die Anregung und für das stete Interesse sowie Herrn Dr. Deutschbein für seine wertvollen Ratschläge bei der Durchführung dieser Arbeit.

Das India Office, London, und die Alexander von Humboldt-Stiftung haben mir durch Verleihung eines Forschungsstipendiums den Aufenthalt in Deutschland ermöglicht, wofür ich ihnen zu großem Dank verpflichtet bin.

Dresden, Physikalisches Institut der Technischen Hochschule.  
Januar 1939.

Eingegangen am 3. Dezember 1939.

# Zur Persistenz der Feinausbildung der Flächen von *NaCl*-Wachstumskörpern.

Von Kurt Spangenberg, Breslau.

## I. Mitteilung.

### Substanzanlagerung und Übersättigung bei verschiedenen Stadien von *NaCl*-Wachstumskörpern.

Von Günter Nitschmann, Breslau.

## Inhaltsübersicht.

### Einleitung.

Ziel der Arbeit — Zur Definition des Typus I — Apparate und Arbeitsmethodik — Material — Bestimmung der Rest-Übersättigung — Goniometer und photographische Einrichtung — Tabellenerklärung: Beschreibung der Signale und Begrenzung der Indizierung. . . . . 285

I. Wachstumsstadium und Rest-Übersättigung . . . . . 289

a) Typus I S. 289; b) Typus II S. 292; c) Endkörper des Wachstums S. 295

II. Unwirksamer Übersättigungsbereich . . . . . 297

a) Würfel S. 299; b) Typus I S. 304; c) Typus II S. 306

Zusammenfassung der Ergebnisse . . . . . 307

## Einleitung.

Ziel der Arbeit. Bei den Untersuchungen über das Kristallwachstum von *NaCl* wurden zuerst neben dem Einfluß von Lösungsgenossen [F. Gille und K. Spangenberg (1)] die geometrischen Verschiebungsgeschwindigkeiten bestimmt [A. Neuhaus (2)]. An diesen Messungen wurde die Abhängigkeit der Entwicklung der Wachstumskörper (W.K.) von ihrer Zahl, der Zähligkeit der Kombination, der Übersättigung (Ü.S.) usw. erkannt. Es ergab sich weiterhin aus diesen Versuchen, daß die bislang benutzte Apparatur technisch vervollkommenet werden mußte. Nachdem dies nach jahrelangen Bemühungen von K. Spangenberg und H. Nitschmann [(vgl. (4) (S. 82)] erreicht worden war, konnte H. Nitschmann (3) auf dieser Grundlage die früheren nur qualitativen Beobachtungen über die morphologische Entwicklung der Hauptwachstumsgebiete durch eingehende goniometrische Vermessungen ersetzen. Die vorliegende Reihe von Arbeiten führt diese Untersuchungen über die Morphologie von *NaCl*-Wachstumskörpern fort und berichtet zunächst besonders über den Einfluß der Ü.S. und der Kanten und Ecken auf die Feinausbildung der Flächegebiete.

Die bei diesen Untersuchungen vermessenen W.K. wiesen auch Stadien auf, die neben Kanten noch Zwischengebiet (Z.G.) zeigten.



Abweichend von der bisherigen Definition werden sie auch zum Typus I gezählt.

Zur Definition des Typus I. K. Spangenberg (4) (S. 83) teilte die Entwicklungsstadien wachsender Kristallkugeln in zwei große Hauptgruppen ein. Der Typus I sollte »durch den völligen Mangel von Kombinationskanten« und durch das Vorhandensein von Z. G. gekennzeichnet sein, und der Typus II umfaßte die eigentlichen Polyeder mit sämtlichen Übergangstrachten. Bei den Untersuchungen von H. Nitschmann (3) stellte sich allerdings heraus, daß die Kante  $\{100\}:\{210\}$  verhältnismäßig früh auftritt und die Kantenbildung zwischen  $(210):(120)$  und  $\{210\}:\{111\}$  fast gleichmäßig erfolgt und praktisch mit dem Verschwinden des Z. G. zusammenfällt. Würde man an der obigen Definition des Typus I festhalten, so würde er nur den kurzen Entwicklungsraum bis zum Auftreten der Kanten  $\{100\}:\{210\}$  umfassen und die zeitlich längere Entwicklung vom Auftreten dieser ersten Kantensorte bis zum Polyeder müßte als Übergangsstadium zwischen Typus I und II bezeichnet werden. Es wird deshalb in der Definition des Typus I die Einschränkung »durch den völligen Mangel von Kombinationskanten« fallen gelassen, so daß er nur noch durch Vorhandensein von Z. G. gekennzeichnet ist. Somit umfaßt er alle Entwicklungsstadien von der Kugel bis zum vollständigen Polyeder.

Apparate und Arbeitsmethodik. Die verbesserte Apparatur und die Arbeitsweise hat H. Nitschmann (3) (S. 7—17) eingehend beschrieben. Die spezielle Wachstumseinrichtung, umfassend die Thermostaten, das Wachstumsgefäß (W.-Gef.), das Luftleitungssystem und die Antriebsvorrichtung, wurde unverändert übernommen. Auch die Bereitung der Lösung wurde in gleicher Weise gehandhabt.

Material. Der Arbeitsvorgang zur Herstellung der als Ausgangskörper benutzten Kugeln und die Behandlung der W.K. außerhalb des W.-Gef. sind ebenfalls die gleichen geblieben. Als Ausgangsmaterial benutzte H. Nitschmann (3) bei seinen Untersuchungen über die Morphologie der Anfangsstadien neben natürlichem Steinsalz auch aus dem Schmelzfluß nach dem Verfahren von R. W. Pohl gezüchtete Kristalle. Einen Unterschied in der Flächenausbildung konnte er nicht finden, vielmehr zeigten die W.K. aus natürlichem und künstlichem Material die gleiche Feinausbildung. Wegen der größeren Homogenität und der gesicherten chemischen Reinheit wurden deshalb alle für diese Arbeit benutzten W.K. und Probekugeln (P.K.) aus Schmelzflußmaterial (Merck pro analysi) hergestellt<sup>1)</sup>.

1) Herrn Professor R. W. Pohl in Göttingen möchte ich an dieser Stelle für die leihweise Überlassung eines Kristallhalters mit Kühlvorrichtung sowie seine Hilfe bei der Beschaffung der übrigen Teile der Apparatur verbindlichst danken.

Bestimmung der Rest-Übersättigung. Bei H. Nitschmann bestand das Verfahren zur Bestimmung der Restübersättigung (Rest-Ü.S.), die nach Beendigung eines Versuches im W.-Gef. verbleibt, lediglich in der Ermittlung der Differenz der durch den gemessenen Wasserentzug möglichen Substanzabscheidung und der durch Rückwägung der W.K. bestimmten, tatsächlich erfolgten Substanzabscheidung. Zusätzlich wurde nunmehr noch die Rest-Ü.S. durch Wägung direkt bestimmt, nachdem sie von frischen P.K. verzehrt wurde<sup>1)</sup>. Die erste eingehängte P.K. verblieb stets etwa 24 Stunden im W.-Gef., während alle weiteren P.K. je etwa 48 Stunden darin belassen wurden. Diese direkte Arbeitsweise zur Bestimmung der Rest-Ü.S. gestattet es, auch ein W.-Gef. mit vereinfachtem Luftleitungssystem, nämlich ohne Apparate zur Rückwägung des entzogenen Wassers, zu quantitativen Versuchen über die Höhe der Rest-Ü.S. zu verwenden. Ein derartiges vereinfachtes System wurde für solche Fragen benutzt und befand sich in einem zweiten Thermostaten, der eine Temperaturkonstanz von  $\pm 0,003^\circ\text{C}$  aufwies.

Goniometer und photographische Einrichtung. Zur Vermessung standen die gleichen Apparate zur Verfügung, wie sie bei H. Nitschmann (3) (S. 25–28) aufgeführt sind. Von der Benutzung eines Goniometers mit Sondereinrichtungen zur Vermessung von Vizinalen konnte im allgemeinen abgesehen werden, da es zur Beantwortung der gestellten Fragen zumeist ausreicht, die gleichen Erscheinungen wie H. Nitschmann zu finden oder grobe Abweichungen davon festzustellen. Mit der photographischen Einrichtung wurden wieder einzelne Flächenteile unter steiler Beleuchtung in Reflexionsstellung aufgenommen. Weiterhin wurden mit ihr, ähnlich der Methode von S. Rösch (6), Reflektogramme der Hauptwachstumsgebiete gewonnen. Dazu ging das Licht einer Kohlenbogenlampe zur Parallelisierung durch ein Linsensystem und dann durch einen Websky-Spalt oder eine Lochblende. Um eine kurze Ausdrucksweise zu haben, sind diese Reflektogramme bei ihrer Besprechung im Text entsprechend ihrer Entstehung als Spaltbilder bzw. als Lochbilder bezeichnet.

Beschreibung der Signale. Zur Darstellung der goniometrischen Vermessungen wurden in den Tabellen mit einigen Erweiterungen für die Polyeder dieselben Zeichen wie in der Arbeit H. Nitschmann (3) (S. 26 ff.) verwendet. Die Intensität der reflektierten Websky-Spaltbilder wird in fünf

1) Auf die Notwendigkeit und die besondere Bedeutung einer derartigen direkten Bestimmung der Rest-Ü.S. durch Wägung der Zunahme von P.-K. bei vollkommen abgedichtetem Gefäß hatte K. Spangenberg, schon 1927 [vgl. (5) S. 1230/31] nachdrücklich hingewiesen. Die technische Vervollkommnung der Apparatur war gerade mit Rücksicht auf dieses Ziel damals bereits gefordert und in Angriff genommen worden.

geschätzten Stufen, I bis V, mit einem in dieser Reihe verlaufenden Abfall angegeben. Die zusätzliche Angabe b oder bb bedeutet eine starke oder sehr starke Verbreiterung des auftretenden Bildes. Das Symbol za soll darauf hinweisen, daß es sich hier um zwei übereinanderliegende Reflexe handelt, die im horizontalen Balken des Fadenkreuzes aneinanderstoßen. Die ganz gleichartige Bezeichnung zd zeigt an, daß es sich ebenfalls um zwei übereinanderliegende Reflexe handelt, die aber vom horizontalen Balken des Fadenkreuzes so weit entfernt sind, daß sie zwischen sich ein dunkles Gebiet lassen. Überschneiden sich übereinanderstehende Reflexe zum Teil, so daß kurz über und unter dem horizontalen Balken des Fadenkreuzes verstärkte Intensität auftritt, so ist das Zeichen zi verwandt. Alle drei Arten dieser Doppelbilder deuten an, daß an dieser Stelle Vizinalen verschiedener Neigung anstatt des in der Zone liegenden Flächenstückes auftreten. Die Vizinalen selbst gehören einer zur vermessenen senkrecht stehenden Zone an. Liegt nun eine Vielzahl von Spaltbildern übereinander, so daß sie sich gegenseitig überdecken, so entsteht dadurch ein unscharf begrenztes Lichtband von etwa Spaltbildbreite, das durch das Symbol B vermerkt ist. Die Lichtstärke derartiger Bänder kommt nicht über IV hinaus. Ähnlich dem Zeichen zd bedeutet der Ausdruck Bd, daß das Band in der Gegend des horizontalen Balkens des Fadenkreuzes ein deutliches Minimum der Intensität, manchmal fast völlige Dunkelheit aufweist. Für Helligkeitserscheinungen, die einem Websky-Spaltbild nicht mehr ähnlich sind, wird der Ausdruck Schimmer = S verwendet.

Verbindet eine Klammer mehrere Symbole miteinander, so bedeutet dies, daß sich die betreffende Erscheinung über diesen Winkelbereich hinzieht. Reflexe, die zwar in der eingestellten Zone, jedoch bei den großen Kristallen nicht im eigentlichen Zonengürtel liegen, wurden durch ! gekennzeichnet, um anzudeuten, daß sie nur durch Verschiebung der Höheneinstellung ins Gesichtsfeld gebracht werden konnten. War ein Helligkeitsgebiet nicht durch ein deutliches Spaltbild abgeschlossen, so wurde der Rand vermessen und mit dem Symbol R versehen. Vollkommene Dunkelheit ist durch die Angabe »dunkel« ausgedrückt.

Begrenzung der Indizierung. Aus den Winkelablesungen der einzelnen vermessenen Reflexionserscheinungen wurden dann die Abstände innerhalb der untersuchten Zone zum nächstbenachbarten Würfelpol berechnet. Zu jedem dieser Werte hätte man natürlich Indizes mit beliebigen hohen Zahlen angeben können. Hiervon wurde aber selbstverständlich mit Rücksicht auf die keinesfalls reelle Bedeutung derartiger Werte abgesehen. Vielmehr wurde folgende Norm mit ihren willkürlichen Grenzen zugrunde gelegt. Es wurden zunächst einmal nur Flächenlagen berück-



sichtigt, deren einzelne Indizes nicht über 10 betrugen. Ein Reflex wurde fernerhin als zu einer derartigen Flächenlage gehörend betrachtet, wenn er im Höchsthalle  $\pm 30'$  von dem betreffenden theoretischen Winkelabstand abwich. Zur Kennzeichnung der Güte der Übereinstimmung wurde folgende Symbolik verwendet. Für Werte, die vom theoretischen Winkelabstand bis zu  $\pm 10'$  verschieden sind, werden die Indizes in der üblichen Weise angegeben. Werte mit Abweichungen zwischen  $10'$  und  $20'$  werden durch  $\sim (hkl)$ , mit Abweichungen zwischen  $20'$  und  $30'$  durch  $\geq (hkl)$  gekennzeichnet. In seltenen Ausnahmefällen, wenn eine ungefähre Angabe zur besseren Übersicht erforderlich wurde, erfolgte auch eine Berücksichtigung der Werte, die bis  $\pm 45'$  vom theoretischen Winkelwert verschieden waren. Sie wurden durch  $\gg (hkl)$  bzw.  $\ll (hkl)$  gekennzeichnet.

### I. Wachstumsstadium und Rest-Übersättigung.

Die Arbeiten von K. Spangenberg und seinen Schülern F. Gille, A. Neuhaus und H. Nitschmann — unternommen mit dem Ziel, das Kristallwachstum unter reproduzierbaren Bedingungen zu untersuchen — führten zur Entwicklung einer Apparatur, die im Hinblick auf Temperaturkonstanz und Konstanz der Luftdurchleitungsgeschwindigkeit den wesentlichen Anforderungen genügt. Letztere gibt einen konstanten Wert für die erzeugte Ü.S. Aber schon von K. Spangenberg (5) (S. 1229/30) und bei A. Neuhaus (2) (S. 62ff.) wurde festgestellt, daß diese Größe nicht der geeignete Bezugswert ist. Es wurde der Begriff der »wirksamen Ü.S.« eingeführt, die einerseits von der erzeugten Ü.S. und andererseits von der Art, Größe und Zahl der beteiligten W.K. abhängig ist. Einer Messung war sie damals nicht zugänglich.

a) Typus I. Die zu diesem Zweck verbesserte Apparatur gestattete es aber H. Nitschmann (3), wenigstens die am Ende eines Versuches vorhandene wirksame Ü.S. als Rest-Ü.S. zu berechnen. Sie ist in seinen Tab. I und II, die die Zusammenstellung der Versuchsdaten für die Reihen K und N enthalten, für die einzelnen Versuche mit angegeben. Zusammen mit zwei weiteren Versuchsergebnissen sind diese Werte in der nachfolgenden Tab. I aufgeführt, die eine einfache Übersicht über die Abhängigkeit der Rest-Ü.S. von Wachstumsstadium und Luftdurchleitungsgeschwindigkeit erlaubt. Alle hier benutzten W.K. haben als Ausgangskörper die Kugel und gehören in ihrem Bewuchs dem Typus I an. Um einen Einfluß der Größe der W.K. völlig auszuschalten und um nur den Einfluß der Art, also des Entwicklungsstadiums, zu erfassen, muß der Entwicklungszustand in einem größenunabhängigen Maß angegeben werden. Ein derartiges Maß kann man mit gewissen



Tab. I. Rest-Ü.S. in Abhängigkeit von Wachstumsstadium und Luftdurchleitungsgeschwindigkeit.

Vers.-Nr.	l/Std.	Bewuchs in mg/mm <sup>2</sup>	Rest-Ü.S. in %
K 1	1,47	0,184	0,0098
K 2	2,01	0,306	0,0155
N 1	1,57	0,427	0,0192
N 2	2,01	0,631	0,0204
N 3	2,14	1,182	0,0379
01	1,08	0,330	0,0081
02	1,22	1,098	0,0154

Einschränkungen in der Angabe der Gewichtszunahme pro Oberflächeneinheit der Ausgangskugel, in unserem Falle in mg/mm<sup>2</sup>, sehen, wenn die Wachstumsbedingungen für die verglichenen Körper als gleich gelten können. Die Spalte 1 der Tab. I enthält die Versuchsnummer, dem der W. K. entstammt, die Spalte 2 die Luftdurchleitungsgeschwindigkeit in l/Std., die Spalte 3 den Bewuchs von der Kugel an gerechnet in mg/mm<sup>2</sup> und Spalte 4 die Rest-Ü.S. in %.

Gehen wir zunächst von der Luftdurchleitungsgeschwindigkeit aus. Sie steigt von K 1 nach K 2 und von N 1 nach N 3 an. Parallel damit wachsen auch die Werte der Rest-Ü.S. an. Sehr ähnliche Sprünge in der Luftdurchleitungsgeschwindigkeit haben wir zwischen K 1 und K 2 und zwischen N 1 und N 2. Zum ersten gehört eine erhebliche Zunahme der Rest-Ü.S., zum zweiten eine sehr geringe. Auch ein Blick in die Spalte 3 hilft uns hier nicht zur Erklärung. Danach müßten vielmehr die Differenzen der Rest-Ü.S. von der gleichen Größenordnung sein. Die Lösung bringt eine genauere morphologische Kennzeichnung der Stadien, als es durch die Angabe des Bewuchses in mg/mm<sup>2</sup> geschehen kann. Von K 1 nach K 2 ist neben der Vergrößerung der Flächen der [001]-Zone noch besonders die Entwicklung des {111}-Bereiches zu einem geschlossenen Flächengebiet zu vermerken. Von N 1 nach N 2 tritt wohl eine Ausgleichung und Einebnung von vorhandenen Stufen ein, aber am Größenverhältnis der Flächengebiete zueinander ist kaum etwas geändert, wie man der Tab. IX von H. Nitschmann (3) (S. 76) über die Flächenbreiten entnehmen kann.

Vergleichen wir nun die Stadien mit sehr ähnlicher Luftdurchleitungsgeschwindigkeit miteinander, so finden wir für K 1 und N 1 einen sehr erheblichen Sprung in der Rest-Ü.S., der auf die bei N 1 bereits erfolgte Kantenbildung zwischen {100} und {210} zurückzuführen ist. Trotzdem für K 2 und N 2 der gleiche Ausbildungsunterschied besteht, ist die Differenz der Rest-Ü.S. infolge der Ähnlichkeit von N 1 und N 2 nicht

gleich groß. Für den letztmöglichen Vergleich zwischen N 2 und N 3 findet man wieder einen sehr großen Anstieg der Rest-Ü.S. Dieser ist durch die wesentliche Verbreiterung der Flächengebiete [vgl. Tab. IX von H. Nitschmann (3) (S. 76)] und die damit Hand in Hand gehende Verminderung des Z.G. begründet. Insgesamt ergibt sich aber für die Versuche K 1 bis N 3 aus den Spalten 3 und 4 ein gleichlaufendes Ansteigen von Bewuchs und Rest-Ü.S.

Da hierbei dem Entwicklungsstadium immer die entscheidende Wirkung auf die Höhe der Rest-Ü.S. zugeschrieben werden durfte, könnte der Eindruck entstehen, als existiere ein Einfluß der Luftdurchleitungsgeschwindigkeit nur scheinbar. Hierzu sind nun die Versuche 01 und 02 zu beachten, deren Werte in den letzten beiden Zeilen der Tab. I angegeben sind. Ordnet man sie nämlich ihrem Bewuchs gemäß zwischen die anderen Versuche ein, so zeigen sie eine zu geringe Rest-Ü.S. Diese ist aber nur auf die bedeutend kleinere Durchleitungsgeschwindigkeit zurückzuführen. Die Höhe der Rest-Ü.S. ist also sowohl von dem erreichten Entwicklungsstadium wie von der Luftdurchleitungsgeschwindigkeit abhängig<sup>1)</sup>.

Diese hier zum ersten Male zahlenmäßig belegte Abhängigkeit der Rest-Ü.S. ( $\approx$  wirksamen Ü.S.) von dem Wachstumsstadium und der Luftdurchleitungsgeschwindigkeit (= erzeugten Ü.S.) läßt sich auf Grund der Wachstumstheorie von W. Kossel und I. N. Stranski und der damit verknüpften Anlagerungsgeschwindigkeit (Anl.-G.) ohne weiteres verstehen. Die Anl.-G. ist einmal abhängig von dem W.K. selbst. Eine Kugel weist die für ein Wachstum günstigsten Stellen, die also den größten Energiegewinn bringen, in der größtmöglichen Anzahl auf. Mit fortschreitendem Bewuchs wird diese Zahl der energiereichsten Plätze immer geringer, so daß für diesen Anteil der Anl.-G. mit späteren Stadien eine Verlangsamung einhergeht. Eine weitere Abhängigkeit ist die von der Ü.S., sowohl von der erzeugten als auch von der wirksamen. Man kann sich vorstellen, daß im Verlaufe eines Versuches mit konstanter erzeugter Ü.S. sich folgendes Gleichgewicht einstellt. Nach anfänglichem Anstieg von wirksamer Ü.S. und Anl.-G. streben beide einem Grenzwert zu, der dadurch gekennzeichnet ist, daß bei dieser Anl.-G. die Substanzanlagerung gleich der erzeugten Ü.S. wird. Die Tatsache, daß bei den besprochenen Versuchen eine Rest-Ü.S. vorhanden ist, besagt, daß die Anl.-G. sicher nicht größer als dieser Grenzwert ist. Würde andererseits die

---

1) Daß die zunehmende Höhe der wirksamen Ü.S. bei gleicher erzeugter Ü.S. von der bei fortschreitender Entwicklung der W.K. abnehmenden Höhe des Verbrauchs abhängig sein muß, wurde schon von K. Spangenberg (5) (S. 1229) ausgesprochen.

Anl.-G. stets kleiner sein und diesen Wert nicht erreichen können, so würde immer mehr Substanz als wirksame Ü.S. gespeichert werden, bis mit Überschreitung des Bereiches der metastabilen Ü.S. spontane Keimbildung eintreten würde. In diesem Falle würde es sinnlos sein, in der hier gebrauchten Weise von Anl.-G. zu sprechen, die ja an das Aufnahmevermögen des W.K. geknüpft ist. Experimentell wäre dies z. B. durch übermäßig hohe Luftdurchleitungsgeschwindigkeiten zu erreichen. Bei den Versuchen der vorliegenden Arbeit wurde dieser Extremfall vermieden.

Es sei nun eine Modellversuchsreihe besprochen. Vorausgesetzt wird, daß alle Versuche mit der gleichen Luftdurchleitungsgeschwindigkeit ausgeführt werden, daß also die erzeugte Ü.S.  $E_1$  konstant ist. Bei der Kugel kann die große Anzahl energiereichster Stellen bewirken, daß der Grenzwert der Anl.-G.  $= E_1$  von vornherein vollkommen oder nahezu erreicht ist, so daß keine oder nur eine sehr geringe Rest-Ü.S. gefunden werden kann. Wird nun ein W.K. mit fortgeschrittenem Bewuchs eingehängt, so ist der Beitrag des W.K. zur Anl.-G. geringer geworden. Der gleiche Grenzwert  $E_1$  wird aber durch Erhöhung der wirksamen Ü.S. erreicht, die dann als größere Rest-Ü.S. experimentell bestimmt wird. Weitergehender Bewuchs bewirkt also größere wirksame Ü.S.

Führt man nun die gleichen Versuche bei geringerer, aber gleichfalls konstanter erzeugter Ü.S.  $E_2$  aus, so muß der Grenzwert in jedem Fall niedriger sein. Morphologisch gleichen Stadien wird danach bei kleineren Durchleitungsgeschwindigkeiten die kleinere Rest-Ü.S. zukommen.

b) Typus II. Zur Prüfung des weiteren Verlaufes der Rest-Ü.S. bei Polyedern wurden die W.K. 58 und 59 benutzt. Sie hatten als Kugeln eine Ausgangsgewicht von 9,1296 g bzw. 9,6007 g und daraus berechnete Radien von 10,02 mm und 10,19 mm. Im weiteren sind stets nur die Zahlenwerte für W.K. 58 genannt, die in der Tab. II zusammengestellt sind. Die Spalte 1 enthält eine kurze Charakterisierung des Stadiums, die im Laufe der Besprechung noch vervollständigt wird. In der Spalte 2 ist die Luftdurchleitung in l/Std. vermerkt, die für alle Versuche dieser Reihe praktisch gleich ist. Spalte 3 und 4 enthalten die gesamte absolute Gewichtszunahme des W.K. 58 (von der Kugel an gerechnet) und seinen Bewuchs in mg/mm<sup>2</sup>, der hier in Analogie zu Tab. I weiterhin angeführt wird. Zu seiner Bestimmung wurde das Gewicht des Körpers bei Beginn eines neuen Versuches zur Umrechnung in eine gewichtsgleiche Kugel benutzt, auf deren Oberfläche dann die gewogene Zunahme bezogen wurde. Die letzte Spalte enthält die Rest-Ü.S. in %.

In einem langdauernden Anfangsbewuchs wurde ein Stadium erreicht, das als sehr frühe III-Kombination bezeichnet ist. Die einzelnen {210}-



Flächen haben Kanten mit  $\{100\}$  und  $\{111\}$  gebildet. Darüber hinaus berühren sie sich in Kanten der Art  $(210):(201)$ , so daß sowohl das  $\{100\}$ -Gebiet als auch das  $\{111\}$ -Gebiet vollständig von  $\{210\}$ -Flächen umgeben ist. Während alle Kanten sehr scharf ausgebildet sind, zeigt die Kantensorte  $(210):(120)$  an der Stelle des verschwundenen  $\{110\}$  noch eine Treppe verschieden hoher Stufen. Dadurch wird sichtlich bewirkt, daß die Rest-Ü.S. in der Größenordnung der letzten Stadien des Typus I bleibt. Der Absolutwert ist sogar geringer als für N 3 der Tab. I. Es ist dies auf die erheblich kleinere Luftdurchleitungsgeschwindigkeit zurückzuführen. Der Vergleich des Bewuchses dieses Stadiums mit der Zahlenangabe für N 3 liefert zugleich ein Beispiel für die nicht immer hinreichende Kennzeichnung der erreichten morphologischen Entwicklung durch die Berechnung der Zunahme in  $\text{mg/mm}^2$ . Durch diese mathematische Konstruktion wird ja die angelagerte Substanzmenge gleichmäßig auf alle Oberflächenstücke verteilt, was bekanntlich den tatsächlichen Verhältnissen ganz und gar nicht entspricht. In unserem Falle hat es sich daher ergeben, daß für ein morphologisch späteres Stadium ein geringerer Bewuchs in  $\text{mg/mm}^2$  errechnet wird.

Tab. II. Rest-Übersättigung von Polyedern (W.K. 58).

Stadium	l/Std.	Zunahme in g	Bewuchs in $\text{mg/mm}^2$	Rest-Ü.S. in %
sehr frühe III-Komb. . . .	1,439	1,4357	1,111	0,0270
frühe III-Komb. . . . .	1,504	2,4897	1,857	0,0326
mittlere III-Komb. . . . .	1,494	3,3068	2,411	0,0332
späte III-Komb. . . . .	1,489	3,9754	2,845	0,0351
sehr frühe II-Komb. . . .	1,538	5,1780	3,601	0,0404
mittlere II-Komb. . . . .	1,541	6,3313	4,288	0,0428
spätere II-Komb. . . . .	1,539	6,8263	4,568	0,0437

Die nächsten drei Stadien sind als frühe, mittlere und späte III-Komb. bezeichnet. Die gegenseitige Charakterisierung läßt sich am besten an der Umgrenzung der  $\{111\}$ -Fläche vornehmen, die in ihrer absoluten Größe nur sehr wenig zugenommen hat. Im Falle der frühen III-Komb. bilden die Kanten  $\{111\}:\{210\}$  ein gleichseitiges Sechseck. Allerdings stumpft  $\{100\}$  drei Ecken schon etwas ab. Zur Veranschaulichung der Größenverhältnisse der einzelnen Formen kann die Fig. 5 von A. Neuhaus (2) dienen, die ein Stadium abbildet, das dem hier vorliegenden weitgehend entspricht. Dasselbe gilt für die in Fig. 6 von A. Neuhaus photographierte mittlere III-Komb. Eine  $\{111\}$ -Fläche ist dann ungefähr ein gleichseitiges Neuneck. In der folgenden späten Ausbildung haben die Kanten gegen  $\{100\}$  die doppelte Größe der Kanten gegen  $\{210\}$ . Es ist



also ein gegen das frühe Stadium um  $30^\circ$  gedrehtes Sechseck, dessen jede zweite Kante in zwei gegen {210} aufgespalten ist.

Vergleicht man für diese drei Entwicklungsabschnitte einer III-Komb. die Rest-Ü.S., so findet man eine Zunahme von nur 0,0025%. Dieser Unterschied entspricht einer Gewichtsveränderung um 1,5 g. Andererseits gehört zu dem Übergang vom angeführten Anfangstadium zur frühen III-Komb. eine Zunahme von 1 g und eine Erhöhung der Rest-Ü.S. um 0,0056%. Der Anstieg der Rest-Ü. S. zwischen Stadien der III-Komb. ist also geringer als von Spätstadien des Typus I zur III-Komb. Eine weitere Gegenüberstellung zeigt noch krassere Gegensätze auf. Dem Übergang von der frühen zur späten III-Komb. entspricht ein Bewuchsunterschied von etwa  $1 \text{ mg/mm}^2$  und eine Differenz in der Rest-Ü.S. von weniger als 0,003%. Bei Stadien des Typus I (Tab. I) gehört zum gleichen Unterschied von  $1 \text{ mg/mm}^2$  die Entwicklung von K 1 bis N 3 und die zehnmal höhere Ü.S.-Differenz von 0,03%. Deutlich ist hieraus ein bestimmender Einfluß der Tracht auf die Höhe der Rest-Ü.S. zu erkennen. Dem Vorhandensein von {210}- Gebiet ist demnach größerer Wert beizulegen als seinem Anteil an der Gesamtoberfläche.

Die Entwicklung von der III-Komb. zur II-Komb. müßte in ähnlicher Weise mit einem Sprung verknüpft sein, dem dann für verschiedene Ausbildungen der II-Komb. ein nur geringes Anwachsen der Rest-Ü.S. folgen dürfte. Das nächstbetrachtete Stadium zeigt tatsächlich mit 0,0053% auf 1,2 g Gewichtszunahme einen mehr als doppelt so steilen Anstieg. Es ist als sehr frühe II-Komb. bezeichnet und stellt keine reine II-Komb. dar. Die Ecken des gleichseitigen Dreiecks der {111}-Fläche sind nicht vollständig ausgebildet, da die benachbarten {100}-Flächen noch keine gemeinsame Kante aufweisen, sondern an Stelle des ehemaligen {210} ein Stufengebiet zeigen. Aus diesem Stufengebiet erhält man bei goniometrischer Untersuchung manchmal Schimmer, die {210}- oder benachbarten Vizinallagen entsprechen. Der nächste Bewuchs, der als mittlere II-Komb. bezeichnet ist, stellt nun tatsächlich eine reine II-Komb. dar. Das Stufengebiet ist restlos verschwunden, und die Kanten (100):(010) sind scharf und vollständig ausgebildet. Sie haben eine Länge von 2–3 mm. Mit einem weiteren Anstieg von 0,002% auf 1,2 g Gewichtszunahme ist — wie die Werte des folgenden letzten Stadiums zeigen — die Höhe der Rest-Ü.S. erreicht, die der II-Komb. entspricht und von dem Oberflächenanteil des Oktaedergebietes fast unabhängig ist.

Diese Versuchsreihe mit polyedrischen W.K. hat gezeigt, daß mit fortschreitendem Bewuchs und damit sinkender Zähligkeit der Kombination die Rest-Ü.S. weiterhin ansteigt. Es ist aber noch darüber hinaus erkannt

worden, daß die Tracht auf die Höhe der Rest-Ü.S. einen größeren Einfluß hat als der Habitus.

c) Endkörper des Wachstums. Für den Endkörper des Wachstums aus reiner wässriger Lösung, den Würfel, sollte sich die höchste Rest-Ü.S. ergeben. Um diesen Wert zu ermitteln, wurden aus einem Block zwei Spaltwürfel hergestellt mit einer Kantenlänge von 12,34 mm bzw. 12,29 mm. Die Kanten wurden durch Abschleifen abgestumpft, um Verletzungen durch den Spaltvorgang weitgehend zu beseitigen. Darauf wurden beide Würfel wie jeder W.K. durchbohrt, mit einer Roßhaarschlinge versehen und mit Alkohol und destilliertem Wasser leicht angelöst. Danach wurden sie als W.K. 55 und 56 zum Bewachsen eingehängt. Nach Beendigung des Versuches wurden sie einer eingehenden goniometrischen Untersuchung unterworfen, die ergab, daß sich die Würfelkanten und Würfecken neu gebildet hatten und die Würfelfläche selbst völlig eben und frei von Vizinalen war<sup>1)</sup>. Die Bestimmung der Rest-Ü.S. für diesen Versuch bestätigte die Erwartung, die, auf der molekulartheoretischen Anschauung des Wachstums fußend, für den reinen Würfel als Folge der Energiestufen der Anlagerungsschritte die größte wirksame Ü.S. fordert. Tatsächlich wurde mit einer Rest-Ü.S. von 0,15% ein sehr hoher, bisher nicht erreichter Wert gefunden. Er wurde, wie aus Tab. III, die die Daten dieses Versuches enthält, ersichtlich ist, auf zwei Wegen ermittelt. In der Zeile 12 ist er als Differenz der durch den Wasserentzug möglichen Substanzabscheidung und der durch Wägung der W.K. bestimmten tatsächlichen Abscheidung angegeben. Die Zeile 18 enthält ihn als Summe der Zunahme von vier nacheinander eingehängten P.K. Der Unterschied zwischen beiden Werten beträgt nicht ganz 2%.

Wenn hier die in Tab. III unter 19 als weitere P.K. aufgeführten Körper nicht berücksichtigt worden sind, so ist dies nur eine vereinfachte Darstellung wiederholter Ergebnisse genauester Ü.S.-Bestimmungen und der Eliminierung ihrer Fehler. In der Tat würde der Gesamtwert aus Zeile 18 und 19 die eben festgestellte Übereinstimmung der beiden angewandten Bestimmungsmöglichkeiten erheblich verschlechtern. Die Erklärung für die Berechtigung zu dieser Vereinfachung ergibt die folgende, alle Einzelheiten umfassende Beschreibung und kritische Bewertung der beim Versuch unvermeidlichen — durch die Arbeitsweise bedingten — störenden Eingriffe.

Die Lösung des W.-Gef. ist definitionsgemäß genau gesättigt, wenn sie sich mit einer Kugel im Gleichgewicht befindet. In einem völlig

1) Das Verschwinden der typischen Hauptvizinalen des {100}-Gebietes am Endkörper des Wachstums, dem reinen Würfel, hat schon H. Nitschmann (3) (S. 75) gefunden.

ichten W.-Gef. — und völlig dicht ist das verwendete W.-Gef., da es als Barometer wirkt — sollte eine eingehängte P.K. keine Zunahme zeigen, wenn man vom Fehler absieht, der durch Benetzen und Abtrocknen der P.K. entsteht. Da nun beim Wechseln der P.K. die Kristallträger und Glasrohreinsätze [vgl. Apparatebeschreibung bei H. Nitsch-

Tab. III<sup>1)</sup>. Versuchsdaten für W.K. 55 und 56.

1. Versuchstemperatur . . . . .	31,207° C
2. Versuchsdauer . . . . .	196,4 Std.
3. Luftdurchleitung: gem. Gasuhr . . . . .	201,797 l
4. Überdruck in der Gasuhr . . . . .	18,2 mm Hg
5. Temperaturdifferenz: Gasuhr-W.-Gef. . . . .	11,1° C
6. wirkliche Luftdurchleitung: ber. . . . .	215,05 l 1,095 l/Std.
7. entzogene Wassermenge: theor. . . . .	5,2246 g
8. gewogene Wassermenge . . . . .	5,3145 g
9. Differenz . . . . .	89,9 mg
10. NaCl-Abscheidung: theor. . . . .	1923,8 mg
11. NaCl-Abscheidung: gewogen . . . . .	208,1 mg
12. Differenz . . . . .	1715,7 mg
13. Rest-Ü.S. . . . .	0,1501%
14. Zunahme der P.K. II in 25,6 Stdn. . . . .	584,0 mg
15. Zunahme der P.K. VI in 46,9 Stdn. . . . .	687,2 mg
16. Zunahme der P.K. X in 47,6 Stdn. . . . .	436,5 mg
17. Zunahme der P.K. XI in 48,2 Stdn. . . . .	41,5 mg
18. Summe . . . . .	1749,2 mg
19. Zunahme weiterer P.K. in je etwa 48 Stdn. . . . .	12,5 mg 9,2 mg 5,8 mg

1) Die Zahlenangaben der Zeilen 4 und 5 sind Mittelwerte der zweimaligen täglichen Ablesung. Die Barometerschwankungen fanden keine Berücksichtigung, da sie bei der Berechnung der »wirklichen Luftdurchleitung« bei einer Menge von 200 l nur eine Vergrößerung oder Verkleinerung um höchstens  $\frac{1}{10}$  l bewirken würden. Die »entzogene Wassermenge: theor.« ist aus der »wirklichen Luftdurchleitung« berechnet mit einem Dampfdruck der gesättigten Lösung von 25,59 mm Hg. Die »gewogene Wassermenge« ist die Zunahme der hinter dem W.-Gef. befindlichen  $H_2SO_4$ -Trockengefäße. Die Differenz beider Werte wurde stets kleiner als 2% gefunden und kann sowohl positiv (vgl. Tab. VI) als auch negativ — wie hier im Falle der Tab. III — sein. Sie enthält alle Fehlerquellen der Apparate, Messungen und Berechnungen: also Anzeigefehler der Gasuhr infolge zu geringer Luftdurchleitungsgeschwindigkeit, Ungenauigkeit in der Bestimmung von Überdruck und Temperaturdifferenz, da keine kontinuierliche Aufschreibung verwandt wurde, und Vernachlässigung der Barometerschwankung in der Berechnung des Einflusses des Überdruckes. Es sei noch darauf hingewiesen, daß sich die Bestimmung der Rest-Ü.S. auf die »gewogene Wassermenge« bzw. auf die Gewichtszunahme der P.K. stützt, also von den eben genannten Fehlern frei ist



mann (3) (S. 10)] mit Kellertemperatur eingesetzt werden, die  $12^{\circ}$  bis  $14^{\circ}$  C unter Thermostatentemperatur liegt, muß sich auf ihnen ein Teil der Feuchtigkeit des Luftraumes über der Lösung niederschlagen. Um das Gleichgewicht wieder herzustellen, muß etwas Wasser verdunsten, wodurch eine geringe Substanzabscheidung möglich wird. Diese ständige Zunahme mit jedem einzelnen Wechsel einer P.K. beträgt 4–5,5 mg. Vernachlässigt kann hier die Wirkung des Austausches von feuchter Luft aus dem W.-Gef. mit der trockeneren des Thermostatenraumes bzw. des Kellers werden, der beim Öffnen des Gefäßes unvermeidlich ist. Dieser Austausch konnte zahlenmäßig schlecht festgelegt werden, ist aber naturgemäß mit seinem geringen Absolutwert in der eben genannten Zunahme enthalten<sup>1)</sup>. Hinsichtlich der oben gemachten Behauptung ergibt sich, daß man also für einen viermaligen Wechsel eine zusätzliche Ü.S. von etwa 20 mg erhält. Dieser durch die Arbeitsweise bedingte Zusatz ist bei dem besprochenen Versuch von den weiteren, nicht näher benannten P.K. aufgenommen worden, weshalb sie mit Recht bei der Summenbildung zur Bestimmung der Rest-Ü.S. unberücksichtigt blieben.

Der von K. Spangenberg (5) aus den Messungen der Verschiebungsgeschwindigkeit von A. Neuhaus (2) gefolgerte Anstieg der wirksamen Ü.S. mit fortschreitendem Wachstumsstadium konnte hiermit durch Bestimmung der Rest-Ü.S. zahlenmäßig belegt werden. Für den Endkörper des Wachstums von *NaCl*, den Würfel, wurde für eine Luftdurchleitungsgeschwindigkeit von 1,1 l/Std. eine Rest-Ü.S. von 0,15% gefunden.

## II. Unwirksamer Übersättigungsbereich.

Wenn oben die Rest-Ü.S. eines Versuches durch Einhängen mehrerer P.K. gemessen wurde, so erscheint dies zunächst als eine Erschwerung in der Arbeitsweise, da durch das Wechseln der P.K. nicht genau bestimmbare Größen in der Rechnung auftreten. Dabei ist aber zu berücksichtigen, daß eine frische Kugel für Ü.S. am empfindlichsten ist und entsprechend ihrer großen Zahl energiereicher Stellen am raschesten verzehrt. Da ferner die Ergebnisse des voranstehenden Abschnittes das Ansteigen der Rest-Ü.S. mit fortschreitendem Wachstum gezeigt haben, erscheint ein bereits bewachsener Körper zur Aufnahme von Ü.S. ungeeigneter als eine frische P.K. Für die Versuchstechnik

1) Die Richtigkeit dieser Annahmen zur Erklärung der experimentell ermittelten durchschnittlichen Zunahme infolge der unvermeidlichen Öffnung des Gefäßes zur Entnahme der W.K. oder P.-K. sollte auf Veranlassung von Herrn Prof. Dr. K. Spangenberg noch durch entsprechende Versuche nachgeprüft werden. Infolge der durch den Kriegszustand notwendig gewordenen Beendigung der Arbeiten ist dies jedoch unterblieben.



ergibt sich daraus, eine Rest-Ü.S. durch mehrere Kugeln verzehren zu lassen, um nicht die schon ohnehin erhebliche Versuchsdauer noch zu vergrößern. Durch die Zunahmen der verzehrenden P.K. erhält man eine Abklingungskurve der Rest-Ü.S. Daß diese auch von der Höhe der Luftdurchleitungsgeschwindigkeit abhängig ist, wurde bereits bei A. Neuhaus (2) nachgewiesen und im Absatz I a belegt. Ob hier noch andere Faktoren von Einfluß sein können, sei an Hand der Abklingungskurve des Versuches der W.K. 55 und 56 erörtert, also für den Fall, daß die erzeugte Ü.S. verschwindet.

Zur leichteren Übersicht sind in der Tab. IV alle benötigten Daten zusammengestellt. Sie enthält in ihren Spalten neben der Wachstumsdauer die absolute Gewichtszunahme, zur Beurteilung des Entwicklungsstadiums den gesamten Bewuchs in  $\text{mg/mm}^2$  und als Anhalt für die Größe der einzelnen Körper das Ausgangsgewicht in g und den daraus berechneten Radius in mm.

Tab. IV. Abklingungskurve der Rest-Ü.S. von W.K. 55 und 56.

	Dauer in Std.	Zunahme abs.	Bewuchs in $\text{mg/mm}^2$	Gewicht in g	Radius in mm.
P.K. II	25,6	584,0	0,6756	5,1811	8,294
P.K. VI	46,9	687,2	0,6271	7,3955	9,18
P.K. X	47,6	436,5	0,1750	25,4090	14,091
P.K. XI	48,2	41,5	—	24,1524	—

Der Vergleich der Werte für P.K. II und P.K. VI zeigt für letztere entsprechend ihrem etwas größeren Radius die größere absolute Zunahme. Dagegen ersieht man aus der Zunahme pro Oberflächeneinheit, daß sie trotzdem das Entwicklungsstadium der P.K. II nicht ganz erreicht. Unvereinbar erscheint damit die fast doppelt so große Wachstumszeit der P.K. VI. Warum hat sie nicht auch doppelt soviel zugenommen, muß man fragen, zumal noch reichlich Substanz zur Anlagerung zur Verfügung stand. Eine ähnliche Frage ergibt sich beim Vergleich von P.K. VI mit P.K. X. Beide haben die gleiche Wachstumsdauer, aber P.K. X weist, trotzdem sie erheblich größer ist, — also noch reichlich  $\text{NaCl}$  anlagern kann — etwa nur  $\frac{2}{3}$  der Substanzaufnahme der P.K. VI auf und hat dadurch nur eine geringe Zunahme pro Oberflächeneinheit. Warum verzehrt diese große P.K. nicht die gesamte restliche Ü.S., sondern läßt noch 41,5 mg zurück? Zwei Möglichkeiten gibt es zur Aufklärung dieser Feststellungen. Die eine Erklärung stützt sich auf die Reaktionsgeschwindigkeit, die mit Annäherung an den Sättigungspunkt immer geringer wird. Daraus ergibt sich naturgemäß, daß bei absinkender Ü.S. in doppelten Zeiträumen nicht die doppelte Menge Substanz bzw. in

gleichen Zeiträumen nicht die gleiche Menge Substanz abgeschieden werden kann. Als zweite Möglichkeit könnte man annehmen, daß jede Form oder überhaupt jedes Wachstumsstadium eine Mindest-Ü.S. benötigt, um sich weiter zu entwickeln. Von dieser Grundlage ausgehend würde man also sagen, daß z. B. die P.K. VI mit ihrem Bewuchs von  $0,6271 \text{ mg/mm}^2$  ein Stadium erreicht hat, das als Mindest-Ü.S. die noch vorhandenen etwa  $480 \text{ mg} = 0,04\%$  verlangt. Diese Ü.S. würde also für die P.K. VI völlig unwirksam sein, und keine noch solange Wachstumsdauer würde erreichen, daß die P.K. VI mehr Substanz pro Flächeneinheit anlagert als die P.K. II.

a) Würfel. Diese auf Grund der Molekulartheorie des Kristallwachstums naheliegende Annahme von unwirksamen Ü.S.-Bereichen wurde zunächst für den Endkörper des Wachstums, den Würfel, zu bestätigen gesucht. Existiert ein derartiger Bereich tatsächlich, so darf in ihm ein eingehängter Würfel nicht zunehmen. Es wurde deshalb der W.K. 55 oder 56 bei verschiedenen Ü.S. jeweils drei Tage eingehängt und die Gewichtsveränderung beobachtet.

Der erste Versuch beim Sättigungspunkt zeigt eine Besonderheit. Bekanntlich ist der Würfel selbst für geringste Untersättigungen sehr empfindlich, so daß er innerhalb der Ablösemöglichkeit, die durch die Temperaturschwankung des Thermostaten von  $\pm 0,002^\circ \text{C}$  bedingt ist, abnehmen kann. Dies trat auch ein und W.K. 55 nahm  $2,1 \text{ mg}$  und in einem folgenden Versuch  $3,5 \text{ mg}$  ab. Die auf diese Versuche mit dem Würfel folgenden P.K. mußten natürlich dementsprechend eine erhöhte Zunahme zeigen, die sich aus dem vom Würfel abgelösten Betrag und dem für zweimaliges Wechseln einer P.K. zusammensetzt. Im ersten Falle nahm tatsächlich die nachfolgende P.K.  $11,5 \text{ mg}$  zu und im zweiten  $14,6 \text{ mg}$ . Beachtet man, daß die konstante Zunahme von etwa  $5 \text{ mg}$  bei jedem Körperwechsel zum Hauptteil auf ein Beschlagen der kalt eingeführten Glasrohreinsätze und Verschlußkappen zurückgeführt wurde, so ist die Bildung der Ü.S. von  $5 \text{ mg}$  bald nach Verschließen des W.-Gef. zu erwarten. Die Ablösung der Würfel müßte aber zu diesem Zeitpunkt schon durchgeführt sein. Zur Bestätigung dieser Ansicht und auch zur weiteren Stützung der aus der Würfelabnahme erschießbaren theoretischen Ansichten wären noch zusätzliche Versuche mit wesentlich kürzeren Einhängenzeiten wünschenswert.

Jeder W.K. wird vor seinem Einhängen in das W.-Gef.  $2^\circ$ – $3^\circ$  über Thermostatentemperatur erwärmt, um unerwünschte Keimbildung an seiner Oberfläche zu vermeiden. Dieser W.K. gibt natürlich seine überschüssige Wärme an die Lösung ab und untersättigt sie auf diese Weise. Wie groß die dadurch mögliche Ablösung des W.K. ist, sei nun für

W.K. 55 abgeschätzt. Ein Wachstumskörper von 5 g (W.K. 55 = 4,1680 g) benötigt zur Erhöhung seiner Temperatur um  $1^{\circ}\text{C}$  1,05 cal entsprechend der spezifischen Wärme  $c = 0,21 \text{ cal/Grad.g}$  von Steinsalz. Wird er um  $4^{\circ}$  erwärmt, so nimmt er also 4,2 cal auf. Diese Wärmemenge kann nun 5,4 g Lösung um  $1^{\circ}\text{C}$  erhöhen. (Die spezifische Wärme für gesättigte *NaCl*-Lösung von  $30^{\circ}\text{C}$  beträgt  $0,78 \text{ cal/Grad.g}$ .) Die Löslichkeitsänderung pro  $1^{\circ}\text{C}$  und 1 g Lösung ist aber 0,17 mg. Daraus findet man, daß 0,92 mg von diesem W.K. auf Grund des Einhängens mit höherer Temperatur abgelöst werden könnten. Da bei den eigenen Versuchen die Lösungstemperatur nur um  $2^{\circ}$ – $3^{\circ}$  überschritten wurde, würde für W.K. 55 eine maximale Ablösung von 0,5–0,7 mg anzunehmen sein. Diese hier berechnete Abnahme ist natürlich in dem gefundenen Gewichtsverlust von 2,1 bzw. 3,5 mg bereits mit enthalten.

Weiterhin läßt sich aus der Gewichtsabnahme bei dieser geringsten Untersättigung auf den Abbaumechanismus der Würfelfläche schließen. Nach W. Schnorr (7, 8) erhält man bei Untersättigungen von 0,25% und höher sehr schnell verrundete Kanten und Ecken, wenn man vom Würfel ausgeht. An die Stelle der {100}-Flächen treten vizinale Pyramidenwürfel. Gemäß der Wachstumstheorie von W. Kossel und I. N. Stranski sollte aber nach dem Herauslösen eines Eckbausteines erst eine ganze Ebene Kette für Kette abgefädelt werden, ehe wieder ein neuer Eckbaustein folgt. Bei derartigem Fortschreiten des Abbaues müßte die {100}-Flächenlage stets erhalten bleiben. Folgt nun auf die Anlösung irgendeiner Wachstumsmöglichkeit, so werden verrundete Kanten und Ecken, falls sie wie bei W. Schnorr auch bei fast tausendmal geringeren Untersättigungen überhaupt entstehen können, schnellstens wieder ausheilen, da sie Flächenlagen großer Wachstumsgeschwindigkeit darstellen. Im zweiten Falle würde dagegen die Unempfindlichkeit des Würfels gegen kleine Ü.S. zu keiner Substanzanlagerung führen, also die Gewichtsabnahme nicht wieder ausgeglichen werden. Diese letztere Möglichkeit wird wahrscheinlich bei dem hier betrachteten Versuch angenommen werden dürfen. Der Würfel hat 2,1 mg bzw. 3,5 mg abgenommen. Durch das Öffnen des W.-Gef., um ihn einzuhängen, wird aber eine Ü.S. von etwa 5 mg erzeugt, so daß insgesamt beim Herausnehmen 7,1 mg bzw. 8,5 mg Ü.S. vorhanden waren — wie die Zunahmen der nachfolgenden P.K. auch beweisen —. Bei Verrundung von Kanten und Ecken hätte der W.K. 55 also seinen Verlust aus der Ü.S. decken können. Er hätte dann keine Gewichtsabnahme zeigen dürfen, die jedoch tatsächlich beobachtet wurde. Es kann hiernach also angenommen werden, daß der Würfel bei dieser sehr geringen Untersättigung Zeit hatte, zuerst



eine Ebene vollständig abzubauen, ehe eine neue angebrochen wurde. Das Zutreffen dieser Annahme muß aber noch durch weitere Beobachtungen sicher gestellt werden.

Hierbei sind für den Beginn der Ablösung der Würfelfläche zunächst nur die acht vorhandenen Körperecken herangezogen worden. Die Störstelle der Bohrkanalöffnung verlangt jedoch noch eine eingehende Betrachtung. Zuerst sei angenommen, daß infolge des vorangegangenen Ausheilbewuchses die Öffnung von lauter Würfelkanten begrenzt sei. Die danach vorhandenen konkaven Ecken sind aber für Auflösung energetisch ungünstiger als die konvexen acht Körperecken, an denen also in diesem Falle der Abbau leichter beginnen müßte. Sollte aber durch Reibung der Roßhaarschlinge eine konkave Ecke oder Würfelkante verletzt worden sein, so würde an dieser günstigen Stelle mit wiederholbaren Schritten die Abfädelung beginnen. Das Ablösen einer konvexen Ecke wäre dann zunächst überflüssig.

Setzt man einen Realbau makroskopischer Würfel aus einer großen Anzahl idealer Gitterblöcke voraus, so wäre noch die Möglichkeit vorhanden, daß die Ablösung an den Ecken der Einzelblöcke beginnt. Es würde dies bedeuten, daß als Angriffspunkte für den Abbau eines Würfels nicht nur die acht makroskopischen Körperecken, sondern eine wesentlich höhere Anzahl von Eckbausteinen zur Verfügung stehen. Welche Zahl und Art von günstigen Punkten für Anfangsschritte auch vorhanden seien, so wäre doch in jedem Falle aus der gefundenen Abnahme des W.K. 55 zu schließen, daß stets zu idealen {100}-Flächenlagen abgebaut worden ist, die gegen geringe Ü.S. unempfindlich sind. Es ergibt sich hieraus auch die Berechtigung, von der Mosaikstruktur der Kristalle abzusehen und zur Veranschaulichung und Erklärung der Wachstumsvorgänge ideale Gitter mit ihren idealen Baubedingungen solange zugrunde zu legen, bis künftig neue Tatsachen ihre Mitberücksichtigung erfordern.

Die beiden W.K. 55 und 56 wurden dann noch bei verschiedenen Ü.S. eingehängt, die in Tab. V aufgeführt sind. Neben der Ü.S. in % ist noch die Menge Substanz in mg verzeichnet, die hätte verzehrt werden können. Die dritte Spalte enthält die gewogenen Zunahmen. Zum Vergleich sei noch angegeben, daß P.K. mit einem Gewicht von 6–7 g in 24 Stunden etwa ein Drittel und darüber der vorhandenen Ü.S. aufgenommen hätten.

Die kleinen Zunahmen der Würfel bei diesen Ü.S. müssen neben der eventuellen Wirkung der Roßhaarschlinge als Auswirkungen des Bohrkanals angesehen werden, der ja für das Wachstum besonders günstige Lagen von einspringenden Winkeln aufweist. Bei dem letzten Versuch mit der höchsten Ü.S. wurde an der Austrittsstelle des Roßhaares eine



Tab. V. Zunahmen der Würfel 55 und 56 bei verschiedenen Ü.S.

Ü.S. in %	Ü.S. in mg	Zunahme
0,0270	257,3	4,2 mg
0,0326	311,0	1,8 mg
0,0332	316,4	3,3 mg
0,0351	334,4	2,9 mg
0,0404	384,7	3,1 mg

kleine Vizinalpyramide beobachtet. Als Ursache dafür könnte auch eine Verschmutzung der Oberfläche anzusehen sein, da eine Behandlung mit absolutem Alkohol, wie sie sonst jeder W.K. vor einem neuen Versuch erfährt, nicht vorgenommen werden durfte, um nicht die Kanten und Ecken zu verletzen. Zusammenfassend zeigen diese Versuche mit dem Würfel, daß für ihn ein unwirksamer Ü.S.-Bereich zweifellos besteht.

Zur Bestimmung der oberen Grenze dieses Bereiches wurde ein besonderer Versuch angesetzt, dessen Daten in der Tab. VI, die in ihrem Aufbau vollständig der Tab. III entspricht, angegeben sind. Drei Würfel, die W.K. 56, 62 und 63, wurden zum Ausheilen eingehängt. Nach zehn Tagen wurde die Luftdurchleitung abgestellt und zwei Würfel dem W.-Gef. entnommen, die zusammen 537,2 mg zugenommen hatten. Der dritte Körper, W.K. 62, blieb noch weitere sieben Tage darinnen und

Tab. VI. Versuchsdaten für W.K. 56, 62 und 63.

1. Versuchstemperatur . . . . .	31,207° C
2. Versuchsdauer . . . . .	239,0 Stdn.
3. Luftdurchleitung: gem. Gasuhr . . . . .	272,650 l
4. Überdruck in der Gasuhr . . . . .	18,8 mm Hg
5. Temperaturdifferenz: Gasuhr-W.-Gef. . . . .	11,5° C
6. wirkliche Luftdurchleitung: ber. . . . .	291,173 l
	1,218 l/Std.
7. entzogene Wassermenge: theor. . . . .	7,0727 g
8. gewogene Wassermenge . . . . .	7,0170 g
9. Differenz . . . . .	55,7 mg
10. NaCl-Abscheidung: theor. . . . .	2,5402 g
11. Summe der Zunahmen der Würfel (Tab. VIa) . . . . .	2,0788 g
12. Differenz . . . . .	461,4 mg
13. Ausgleich für 14 Öffnungen = 70 mg . . . . .	531,4 mg
14. Grenzwert-Ü.S. in % . . . . .	0,0465%
15. Zunahme der P.K. X	342,9 mg
16. Zunahme der P.K. XII	125,0 mg
17. Zunahme der P.K. XI	25,6 mg
18. Zunahme der P.K. XV	21,2 mg
19. Summe	514,7 mg

in je etwa 48 Stdn. . . . .

Tab. VIa. Zunahmen der Würfel W.K. 56, 62 und 63.

1. Zunahme der W.K. 56 u. 63 während d. Versuches . . . . .	537,2 mg
2. Zunahme des W.K. 62 w. d. Vers. u. in weit. 7 Tagen . . . . .	566,3 mg
3. Zunahme des W.K. 63 in weiteren 6 Tagen . . . . .	508,3 mg
4. Zunahme des W.K. 56 in weiteren 6 Tagen . . . . .	153,4 mg
5. Zunahme des W.K. 63 in weiteren 6 Tagen . . . . .	94,2 mg
6. Zunahme des W.K. 62 in weiteren 6 Tagen . . . . .	67,4 mg
7. Zunahme des W.K. 63 in weiteren 6 Tagen . . . . .	45,4 mg
8. Zunahme des W.K. 62 in weiteren 6 Tagen . . . . .	26,1 mg
9. Zunahme des W.K. 56 in weiteren 6 Tagen . . . . .	39,7 mg
10. Zunahme des W.K. 63 in weiteren 6 Tagen . . . . .	17,7 mg
11. Zunahme des W.K. 62 in weiteren 6 Tagen . . . . .	14,5 mg
12. Zunahme des W.K. 55 in weiteren 6 Tagen . . . . .	3,5 mg
13. Zunahme des W.K. 62 in weiteren 6 Tagen . . . . .	4,0 mg
14. Zunahme des W.K. 55 in weiteren 2 Tagen . . . . .	1,1 mg
15. Summe von Zeile 1—14 . . . . .	2,0788 g

zeigte dann eine Zunahme von 566,3 mg. Im folgenden wurden die Würfel alle sechs Tage gewechselt. Die angelagerten Substanzmengen der einzelnen Körper sind in der Tab. VI a aufgeführt. Diese Abklingungskurve strebt unter Berücksichtigung des Fehlers für P.K.-Wechsel einem Grenzwert von 520 mg = 0,0455% zu, bei dem eingehängte Würfel eine konstante Zunahme aufweisen, deren Betrag gleich dem Fehler für einen Körperwechsel ist. Als Ausgleich für vierzehnmaliges Öffnen sind zu der Differenz der möglichen Substanzabscheidung und der durch die Würfel insgesamt aufgenommenen *NaCl*-Menge 70 mg zugezählt worden. Daraus ergibt sich eine Grenzwert-Ü.S. von 531,4 mg = 0,04649% (Zeile 14 der Tab. VI). Die Prüfung dieses Wertes durch Aufnahme der Ü.S. mittels vier P.K. ergab 514,7 mg (Zeile 19 der Tab. VI). Die Differenz von 17 mg oder reichlich 3% zwischen beiden Beträgen ist größer als bei den übrigen Versuchen, bei denen sie stets kleiner als 2% gefunden wurde. In Anbetracht der großen Zahl von 14 Öffnungen und des dadurch bedingten hohen Ausgleichwertes von 70 mg und einer Gesamtversuchsdauer von drei Monaten ist diese Übereinstimmung der Werte aber als sehr gut zu betrachten. Unter Verwendung des Mittelwertes von 520 mg erstreckt sich der unwirksame Ü.S.-Bereich des Würfels demnach vom Sättigungspunkt bis zur Ü.S. von 0,045%.

Der Aufbau einer neuen Netzebene auf der vollständigen {100}-Fläche erfolgt nach M. Volmer (9) über die Bildung von zweidimensionalen Ebenenkeimen, die keine anomale Löslichkeit infolge ihrer Kleinheit mehr aufweisen dürfen. Zur Leistung der dazu notwendigen Arbeit ist ein bestimmter Ü.S. erforderlich. Ob dieser Schwellenwert [vgl. (5) (S. 1257)]

mit der hier gefundenen oberen Grenze des unwirksamen Bereiches identisch ist, wurde bei der Schwierigkeit, den Einfluß des Lösungsmittels in Rechnung zu stellen, nicht geprüft. Das gefundene Ergebnis sagt natürlich nichts darüber aus, wie das Wachstum einer {100}-Fläche in seinen Einzelschritten erfolgt. Welche Vorstellung man auch wählt, — ob die Anlagerung einzelner Ionen, Ionenketten oder größerer Netzebenenkeime — immer muß eine bestimmte Energiemenge aufgebracht werden, damit der Anfang einer neuen Ebene sich bilden kann, da hierdurch stets nur ein Bruchteil der Energie des wiederholbaren Schrittes geliefert werden kann.

Um die Höhe der gefundenen Ü.S.-Grenze etwas sinnfällig darzustellen, sei hier die Größe eines Keimes berechnet unter Benutzung derjenigen abscheidbaren Substanzmenge, die sich in einem Raume von 10 Å Dicke,  $\sim$  vier Ionenabständen von  $\text{NaCl}$ , über einer Würffläche ergibt. Die bei dem besprochenen Versuch verwendeten Würfel hatten eine Kantenlänge von etwa 12 mm. Nimmt man nun die Schichtdicke von 10 Å hinzu, die etwa der äußersten Reichweite der ordnenden Kräfte der Kristalloberfläche entspricht, so erhält man einen Raum von  $1,2 \cdot 1,2 \cdot 10 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^3$ . In diesem Volumen befinden sich bei 0,0455% Ü.S.  $2,08 \cdot 10^{-8} \text{ mg}$  abscheidbare Substanz. Daraus läßt sich ein würfelförmiger Keim von  $2,125 \mu$  Kantenlänge bilden, dem also keine anomale erhöhte Löslichkeit zukommt.

Der gefundene Grenzwert der Ü.S. gibt eine Maßzahl für die beim Normalenwachstum einer {100}-Fläche aufzuwendende Energie, die möglicherweise eine Abschätzung des Einflusses der energetischen Verhältnisse der isotropen Phase — besonders des Lösungsmittels — und ihrer Wechselwirkung mit dem Kristall gestattet. Dies darf man mit um so größerer Berechtigung annehmen, als, wie schon oben einmal betont wurde, zur Erklärung des Kristallwachstums die Verwendung idealer Baubedingungen weitgehendst erlaubt ist.

b) Typus I. In einer weiteren Versuchsreihe sollten die unwirksamen Ü.S.-Bereiche für einige Entwicklungsstadien des Typus I ermittelt werden. Beobachtungen an einer P.K., die infolge einer plötzlichen, unvorhergesehenen Unterbrechung der Arbeitszeit eine Wachstumsdauer von 16 Tagen hatte, änderten den ursprünglichen Plan ab. Die genannte P.K. war zur Bestimmung einer Rest-Ü.S. eingehängt und konnte insgesamt 176,8 mg aufnehmen, die sie auch restlos verzehrte. Sie hatte damit einen Bewuchs von  $0,114 \text{ mg/mm}^2$  erreicht. Ähnliche Ergebnisse wurden später noch an zwei weiteren P.K. erhalten, die allerdings eine geringere Wachstumszeit von acht bzw. zehn Tagen aufwiesen. Dieser Befund leitete zu dem Schluß, daß den Stadien des Typus I keine unwirksamen Bereiche zukommen, sondern daß das Z.G. mit den schnell



wachsenden Flächenlagen es ermöglicht, die Rest-Ü.S. bis zum Sättigungspunkt hinunter aufzunehmen.

Hierfür war noch die Bestätigung durch Körper mit großem Bewuchs pro Oberflächeneinheit zu erbringen. Es wurde folgende Versuchsreihe zusammengestellt: P.K. X mit  $0,175 \text{ mg/mm}^2$ , W.K. 27 mit  $0,3277 \text{ mg/mm}^2$ , W.K. 24 mit  $0,5562 \text{ mg/mm}^2$  und W.K. 6 mit  $1,180 \text{ mg/mm}^2$ . Die extremste Bedingung, die hier möglich war und den obengenannten Schluß einwandfrei bestätigen konnte, war die Aufnahme der durch einen P.K.-Wechsel bedingten geringen Ü.S. von etwa 5 mg beim Sättigungspunkt. Die Körper blieben jeweils zwei Tage im W.-Gef. Die gewogenen Zunahmen der einzelnen Körper sind: P.K. X 6,0 mg, W.K. 27 4,3 mg, W.K. 24 3,0 mg und W.K. 6 4,7 mg. Zwischen jede vorbewachsene Kugel wurde eine frische P.K. eingehängt, und dadurch stets der genaue Sättigungspunkt als Ausgangslage hergestellt. Es sei noch bemerkt, daß die hier gefundenen Zunahmen nicht vom Bohrkanal herrühren können, wie weiter oben zur Erklärung der Zunahmen der Würfel gesagt wurde, da besonders bei den älteren Stadien die Kanalöffnungen zugewachsen waren.

Eine Ausnahme hiervon machte der letzte Körper W.K. 6, dessen Durchbohrung geöffnet werden mußte, um eine neue Roßhaarschlinge anzubringen. Deshalb wurde mit diesem W.K. ein weiterer Versuch unternommen, um nach Schließung der Kanalöffnung durch Wachstum auch für ihn mit dem sehr polyedernahen Stadium den oben angeführten Schluß zu beweisen. In das W.-Gef. wurde ein Würfel eingehängt und die Luftdurchleitung mit einer Geschwindigkeit von  $1,15 \text{ l/Std.}$  angestellt. Nach 47,6 Stunden wurde der Versuch abgebrochen, der Würfel herausgenommen und W.K. 6 dafür eingehängt. Aus der entzogenen Wassermenge, die durch Wägung der Schwefelsäureapparate bestimmt wurde, wurde eine mögliche Substanzabscheidung von 493,1 mg berechnet. Der Würfel hatte 2,7 mg zugenommen, so daß beim Einhängen des Körpers W.K. 6 eine Rest-Ü.S. von 490,4 mg vorhanden war. Nach elf Tagen wurde dann W.K. 6 herausgenommen und zeigte eine Zunahme von 503,5 mg. Zieht man von diesem Wert 5 mg für einen P.K.-Wechsel ab, so ergibt sich die gefundene Rest-Ü.S. zu 498,5 mg. Der Unterschied zur berechneten Rest-Ü.S. ist wieder kleiner als 2%. Eine nachfolgende P.K. nahm 4,3 mg zu. W.K. 6 hat demnach die gesamte vorhandene Rest-Ü.S. bis hinunter zum Sättigungspunkt verzehrt.

Stadien des Typus I besitzen also wegen des Vorhandenseins von Z.G. keine unwirksamen Ü.S.-Bereiche. Aus der merkwürdigen Verteilung der Substanzmengen auf die einzelnen Körper der Abklingungskurve der Rest-Ü.S. des Versuches mit den W.K. 55 und 56 (vgl. Tab. IV)



war auf die Möglichkeit derartiger Bereiche geschlossen und für den Würfel bestätigt worden. Da die P.K. II, VI und X selbst aber zum Typus I gehören, war die abnehmende Größe ihrer Substanzaufnahme in Wirklichkeit nur durch die Reaktionsgeschwindigkeit bestimmt (vgl. S. 298).

c) Typus II. Ähnlich dem Verfahren zur Bestimmung der oberen Grenze des unwirksamen Ü.S.-Bereiches des Würfels, des Endkörpers des Wachstums aus wäßriger Lösung, wurde bei der Suche nach einem gleichen Ü.S.-Gebiet für Körper des Typus II — also W.K. mit II- oder III-Kombination — vorgegangen. Eine II-Kombination mit würfeligem Habitus stand im W.K. 58 zur Verfügung, über dessen Entwicklungsgang an Hand der Tab. II bereits berichtet worden ist. Dieser Körper wurde zum Verzehr einer Vorübersättigung von rund 700 mg 16 Tage in einem W.-Gef. belassen. Die abgeschiedene *NaCl*-Menge von 716,5 mg und die Gewichtszunahme von 6,3 mg einer nachfolgenden P.K. zeigen, daß praktisch die gesamte überschüssige Substanz vom W.K. 58 aufgenommen wurde. Dieses Ergebnis ist in der Hauptsache durch das Vorhandensein der {111}-Flächenlage bedingt — wie aus morphologischen Beobachtungen zu schließen ist — und nur zum geringsten Teil dem {100}-Gebiet zuzuschreiben, das hier abweichend von der Ausbildung am Endkörper, dem Würfel, noch Vizinalen aufweist.

Nach diesem Befund an einer II-Kombination entfiel ein weiterer Versuch mit einer III-Kombination, da zumindest das an ihr ausgebildete {111}-Gebiet eine gegebene Vorübersättigung bis zum Sättigungspunkt hinunter verbrauchen würde. Das Verhalten der {210}-Flächenlage allein wäre experimentell an einer Kombination von {100} mit {210} prüfbar, die aber infolge der Abstufung der geometrischen Verschiebungsgeschwindigkeiten an *NaCl* in reiner wäßriger Lösung nicht auftritt und auch nicht längere Zeit existenzfähig wäre. Aus dem molekularen Stufenbau der {210}-Lage ist aber mit Sicherheit zu schließen, daß sie zumindest in ähnlichem Maße wie die {111}-Fläche befähigt ist, jede vorgegebene Ü.S. aufzuheben.

Das Verhalten der verschiedenen Flächenlagen von *NaCl* gegenüber geringen Ü.S. ist eine schöne Bestätigung für die Wachstumstheorie nach W. Kossel und I. N. Stranski. Vollständige und unvollständige Flächen zeigen ein deutlich verschiedenes Verhalten. Das Wachstum der vollständigen {100}-Fläche (ohne Vizinalen!) in der Normalenrichtung, das am Endkörper, dem Würfel, gleichbedeutend mit Substanzaufnahme ist, geschieht über eine besondere Keimbildung, die eine bestimmte Mindest-Ü.S. verlangt [vgl. z. B. M. Volmer (9) (S. 108ff.)]. Unterhalb dieses Wertes erweist sich deshalb der Würfel gegenüber Ü.S. als passiv.

Auf eine solche Übersättigungsschwelle für das Wachstum der {100}-Flächen am reinen Würfel ist schon aus den Beobachtungen von A. Neuhaus (2) (S. 79) von K. Spangenberg (5) (S. 1226 und 1257) geschlossen worden. Nunmehr ist es aber möglich, durch die ausgeführten direkten Messungen ihren Wert genau anzugeben. Demgegenüber weisen die unvollständigen Flächen Anlagerungsstellen mit einem Energiegewinn auf, der nicht weit vom Betrag des wiederholbaren Schrittes am halben Kristall, der die Lage des Sättigungspunktes der Lösung bestimmt, entfernt ist. Hierdurch sind sie imstande, auf geringste Ü.S.-Änderungen anzusprechen bzw. vorhandene Ü.S. zu beseitigen.

### Zusammenfassung der Ergebnisse.

1. An Hand von verschiedenen Stadien des Typus I konnte das von K. Spangenberg (5) aus den von A. Neuhaus (2) ausgeführten Messungen der geometrischen Verschiebungsgeschwindigkeiten erschlossene Ansteigen der wirksamen Ü.S. mit größerer Luftdurchleitungsgeschwindigkeit und mit fortschreitenden Wachstumsstadien durch Bestimmung der Rest-Ü.S. zahlenmäßig belegt werden. Die Rest-Ü.S. ist ein Maß für die wirksame Ü.S., die am Ende eines Versuches im W.-Gef. vorhanden ist.

2. Auch für Körper des Typus II wurde ein Ansteigen der wirksamen Ü.S. mit sinkender Zähligkeit der Kombination nachgewiesen. Stadien mit gleicher Zähligkeit der Kombination aber verschiedenem Größenverhältnis der Flächengebiete zeigten fast die gleiche Höhe der wirksamen Ü.S., so daß der Tracht ein größerer Einfluß zuzuschreiben ist als dem Habitus.

3. Für den Endkörper des Wachstums von *NaCl* aus wäßriger Lösung, den Würfel, wurde eine Rest-Ü.S. von 0,45% gefunden bei einer Luftdurchleitungsgeschwindigkeit von 1,1 l/Std. Der Würfel wies keinerlei Vizinalen mehr auf, wie eine goniometrische Vermessung zeigte.

4. Hängt man *NaCl*-Würfel, die frei von Vizinalen sind, bei verschiedenen Ü.S. in ein W.-Gef. ein, so findet man einen Bereich, in dem der eingehängte Körper keine Gewichtszunahme, also kein Wachstum zeigt. Dieser Bereich wurde »unwirksamer Ü.S.-Bereich« genannt. Für *NaCl* erstreckt sich dieses Gebiet vom Sättigungspunkt bis zur Ü.S. von 0,045%.

5. Bei der Suche nach einem gleichen Bereich für Körper des Typus I ergab sich, daß alle Stadien dieses Typus jede Ü.S. bis zum Sättigungspunkt hinunter verzehren. Wachstumskörpern des Typus I, die also noch Z.G. und somit Flächenlagen großer Wachstumsgeschwindigkeit aufweisen, kommt danach kein unwirksamer Ü.S.-Bereich zu.

6. Für W.K. des Typus II mit einer Kombination von {100} mit {111} wurde ebenfalls kein unwirksamer Ü.S.-Bereich gefunden. Daraus ergibt sich abweichend vom Verhalten der vollständigen {100}-Fläche das Vermögen der {111}-Lage, vorgegebene Ü.S. bis zum Sättigungspunkt hinab zu verbrauchen. Die gleiche Eigenschaft ist für die {210}-Lage aus den Anschauungen über das Kristallwachstum gemäß W. Kossel, I. N. Stranski und M. Volmer zu folgern.

7. Aus dem Gewichtsverlust von Würfeln, die beim Sättigungspunkt eingehängt waren, wurde geschlossen, daß der Abbau der {100}-Fläche bei geringsten Untersättigungen anscheinend der Theorie von W. Kossel und I. N. Stranski gemäß erfolgt. Ehe eine neue Netzebene angebrochen wird, wird wahrscheinlich die vorhergehende erst vollständig Kette für Kette abgefädelt, so daß die {100}-Flächenlage stets erhalten bleibt.

Vorliegende Arbeit wurde im Mineralogisch-Petrographischen Institut der Universität und der Technischen Hochschule Breslau auf Veranlassung von Herrn Professor Dr. K. Spangenberg ausgeführt. Es sei mir erlaubt, meinem hochverehrten Lehrer für seine Anregungen und sein stetes Interesse zu danken.

#### Literatur.

1. F. Gille und K. Spangenberg, Beiträge zur Trachtbeeinflussung des  $NaCl$  durch Harnstoff als Lösungsgenossen. Z. Kristallogr. 65 (1927) 204–250.
2. A. Neuhaus, Messungen von geometrischen Verschiebungsgeschwindigkeiten am  $NaCl$  und deren Abhängigkeit von Begrenzungsart, Konzentration und Lösungsgenossen. Z. Kristallogr. 68 (1928) 15–81.
3. H. Nitschmann, Die Morphologie der Anfangsstadien beim Wachstum von Steinsalzkugeln. Dissertation Breslau 1939.
4. K. Spangenberg, Neue Versuche zum Kristallwachstum von  $NaCl$ . Z. Kristallogr. 100 (1938) 82–85.
5. K. Spangenberg, Beiträge zur Erkenntnis des Kristallwachstums. Neues Jb. Mineral., Geol., Paläont. (A) Beilage-Bd. 57 (1928) 1197–1302 (Festschrift für O. Mügge).
6. S. W. Rösch, Über Reflexphotographie. Abhandl. d. math. phys. Kl. d. Sächsischen Akad. d. Wiss. Bd. XXXIX Nr. VI.
7. W. Schnorr, Über die Auflösung von Chlornatriumkristallen in harnstoffhaltigen Lösungen. Z. Kristallogr. 54 (1915) 289–331.
8. W. Schnorr, Über Wachstum von Auflösungskörpern und von Kugeln aus Steinsalz. Z. Kristallogr. 68 (1928) 1–14.
9. Volmer, M. Kinetik der Phasenbildung. Dresden und Leipzig, 1939.

Breslau, im September 1939.

Eingegangen am 10. November 1939.



# Zur Persistenz der Feinausbildung der Flächen von $\text{NaCl}$ -Wachstumskörpern.

Von Kurt Spangenberg, Breslau.

## II. Mitteilung.

### Die morphologische Entwicklung der Flächen von $\text{NaCl}$ -Wachstumskörpern des Typus I bei hoher Übersättigung.

Von Kurt Spangenberg und Günter Nitschmann, Breslau.

#### Inhaltsübersicht.

Einleitung. Ziel der Arbeit. . . . .	309
I. Die Persistenz der Feinausbildung.	
a) Beschreibung der P.K. II, S. 340; b) Beschreibung der P.K. VI, S. 348;	
c) Beschreibung der P.K. X, S. 333.	
II. Vizinalenneigung und Übersättigung.	
a) {100}-Gebiet, S. 335; b) {210}-Gebiet, S. 336; c) {111}-Gebiet, S. 338;	
d) Breite der {210}-Ellipsen und der {111}-Ringe, S. 339.	
III. Das {110}-Gebiet . . . . .	341
Zusammenfassung der Ergebnisse . . . . .	343

#### Einleitung.

Die vorliegende zweite Mitteilung der Arbeiten über die Persistenz der Feinausbildung der Flächen von  $\text{NaCl}$  berichtet über den Einfluß verschiedener Übersättigung (Ü.S.) und die dabei mögliche Änderung der Neigungen der Vizinalen.

Am  $\text{KAl}$ -Alaun beobachtete H. A. Miers (1) während des Wachstums mit dem Goniometer eine ständige Abweichung des Oktaederwinkels vom theoretisch geforderten Wert, die auf flachen Triakisoktaedern entsprechenden Vizinalen beruht. Er begründete dies Verhalten mit wechselnder Konzentration an der Kristalloberfläche. Später gelang es W. Butzlaff [veröffentlicht von K. Spangenberg (2) (S. 1221 ff.)], die Neigung der Vizinalen auf {111} des  $\text{KAl}$ -Alauns mit der Ü.S., bei der sie entstanden sind, in Beziehung zu setzen. Er fand ein Steilerwerden der Vizinalen mit steigender Ü.S.

Die morphologische Ausbildung der Flächen von  $\text{NaCl}$ -Wachstumskörpern (W.K.) des Typus I ist durch die Messungen von H. Nitschmann (3) genau bekannt. Vizinalenbereiche ersetzen in allen Stadien die einfachen Flächenlagen, und dies gilt, wie orientierende Vorversuche zeigten, auch für die polyedrischen W.K. des Typus II. Nur für die Unter-



suchungen an W.K. des Typus I war die wirksame Ü.S. bekannt. Die dabei auftretenden Unterschiede sind aber nur gering, so daß keine Beziehung zwischen Vizinalenneigung und Ü.S. abgeleitet werden konnte.

Der hier eingeschlagene experimentelle Weg, Entwicklungsstadien zu erhalten, die bei hohen Ü.S. entstanden sind, besteht darin, eine vorgegebene Ü.S. nach Abschaltung der Luftdurchleitung zum Teil oder vollständig durch W.K. verzehren zu lassen. Dadurch werden alle möglichen Schwierigkeiten, die sich bei den sonst notwendigen, sehr großen Durchleitungsgeschwindigkeiten ergeben würden — z. B. unerwünschte Keimbildung am Rührer oder an der Lösungsoberfläche —, umgangen. Allerdings nimmt man dabei in Kauf, daß die Ü.S. während des Versuches absinkt und daß keine Möglichkeit besteht, die Geschwindigkeit der Substanzaufnahme zu regeln. Die Anlagerungsgeschwindigkeit ist dann — abgesehen vom Stadium des W.K. — hauptsächlich von der gegebenen Ü.S. abhängig.

Die notwendigen Angaben über Apparate und Arbeitsmethodik bei der Herstellung und Vermessung der untersuchten Körper sind in der Einleitung zur ersten Mitteilung über diese Reihe von Arbeiten zusammengestellt. Dort sind auch die in den Tabellen benutzte Beschreibung der Signale der goniometrischen Messungen und die Grenzen der Indizierung erklärt.

### I. Die Persistenz der Feinausbildung.

Unsere Untersuchungen zu den einleitend genannten Fragen nach der Morphologie der W.K. des Typus I, die bei hoher Ü.S. gewachsen sind, und nach der Änderung der Vizinalenneigungen mit der Ü.S. wurden an den drei Körpern (Probekugeln) P.K. II, VI und X ausgeführt. Sie wurden nacheinander als frische Kugeln zum Verzehr einer gegebenen Ü.S. von 0,150% eingehängt. Die Tab. I enthält für diese P.K. neben der Wachstumszeit die Gewichtszunahme in mg, den Bewuchs in mg/mm<sup>2</sup> und die Anfangs- und End-Ü.S. in %. Danach sind die P.K. II und VI durchschnittlich bei der vierfachen bzw. der doppelten Ü.S. gewachsen gegenüber den vergleichbaren Stadien der Reihe N von H. Nitschmann (3). Die Ausgangs-Ü.S. von 0,150% ist die bei unseren Versuchen bisher erreichte höchste Ü.S. Sie ist die Rest-Ü.S. eines vizinalenfreien NaCl-Würfels bei einer Luftdurchleitungsgeschwindigkeit von 1,1 l/Std. (vgl. I. Mitteilung in dieser Zeitschrift 102, S. 296, Tab. III).

a) Beschreibung der P.K. II. Die schnellste Substanzaufnahme weist die P.K. II auf, und es ist erstaunlich, daß sie trotz der für eine Kugel recht hohen Ü.S. eine einwandfreie und völlig fehlerlose Flächen-

Tab. I.

Anfangs- und End-Ü.S. beim Wachstum von P.K. II, VI und X.

	W.-Dauer in Stdn.	Zunahme in mg	Bewuchs in mg/mm <sup>2</sup>	Anf.-Ü.S. in %	End-Ü.S. in %
P.K. II	25,6	584,0	0,6756	0,1501	0,0990
P.K. VI	46,9	687,2	0,6271	0,0990	0,0389
P.K. X	47,6	436,5	0,1750	0,0389	0,0026

ausbildung zeigt. Sie ist als IV-Kombination zu beschreiben, die zwischen {400} und {210} gemeinsame Kanten besitzt und deren {111}-Gebiet vollständig von einem Gürtel Zwischengebiet (Z.G.) umgeben ist. Im Vergleich mit den Stadien der Versuchsreihen K und N, deren Morphologie von H. Nitschmann (3) beschrieben ist, entspricht sie einer Entwicklung zwischen N 2 und N 3, wie aus der Zunahme pro Oberflächeneinheit ersichtlich ist<sup>1)</sup>. Die goniometrische Vermessung, deren Einzelwerte für eine [001]-Zone in Tab. II und für eine [011]-Zone in Tab. III angegeben sind, zeigt, daß sich die Entwicklung der einzelnen Flächengebiete dem Stadium N 3 sehr eng anschließt.

Tab. II.

Goniometrische Vermessung der P.K. II in der Zone [001].

Beschreibung des Signals	Einstellung des Signals	Breite des Refl.-Geb.	Winkelabstand	Index
R	47° 25'	7° 20'	3° 40'	?
I	44° 40'		0° 55'	?
IIIzd	43° 45'		—	(040)
II	42° 50'		0° 55'	?
R	40° 05'		3° 40'	?
dunkel				
S!	34° 00'		9° 45'	~ (160)
dunkel				
Sb!	27° 50'		15° 55'	(270)
dunkel				
R	22° 10'	9° 30'	21° 35'	~ (250)
IIza	19° 30'		24° 15'	~ (490)
IV	18° 25'		25° 20'	?
V	15° 45'		28° 00'	< (590)
IIza	14° 20'		29° 25'	~ (470)
R	12° 40'		31° 05'	(350)
dunkel				
R	10° 10'		33° 35'	(230)
Sbb				
R	8° 15'		35° 30'	(570)
dunkel				

1) Vgl. I. Mitteilung, Tab. I., diese Zeitschrift 102, S. 290.

Tab. II (Fortsetzung).

Beschreibung des Signals	Einstellung des Signals	Breite des Refl.-Geb.	Winkelabstand	Index
R	349° 40'		35° 50'	~ (750)
Sbb				
R	348° 25'		34° 35'	< (10.7.0)
dunkel				
R	345° 50'		32° 00'	(850)
IIza	344° 30'		30° 40'	~ (530)
V	343° 00'		29° 40'	≪ (740)
V	341° 35'	8° 50'	27° 45'	≫ (950)
IV	339° 40'		25° 50'	?
IIIza	338° 50'		25° 00'	?
R	337° 00'		23° 40'	(730)
dunkel				
S!	332° 50'		19° 00'	≫ (310)
dunkel				
S!	324° 50'		11° 00'	~ (510)
dunkel				
R	317° 45'		3° 55'	?
V	315° 25'		1° 35'	?
V	315° 05'		1° 15'	?
II	314° 35'		0° 45'	?
IIIzd	313° 50'	7° 50'	—	(100)
II	313° 40'		0° 40'	?
V	312° 35'		1° 15'	?
R	309° 55'		3° 55'	?
dunkel				
S!	302° 40'		11° 40'	(510)
dunkel				
S!	295° 35'		18° 15'	~ (310)
dunkel				
R	291° 50'		22° 00'	~ (520)
V	290° 00'		23° 50'	(940)
IIIza	289° 05'		24° 45'	?
IV	287° 35'	10° 15'	26° 15'	~ (210)
IIza	283° 55'		29° 55'	(740)
V	283° 05'		30° 45'	~ (530)
R	281° 35'		32° 25'	> (850)
dunkel				
S!	279° 20'		34° 30'	< (10.7.0)
dunkel				
S!	259° 15'		35° 30'	(570)
dunkel				

Tab. II (Fortsetzung).

Beschreibung des Signals	Einstellung des Signals	Breite des Refl.-Geb.	Winkelabstand	Index
R	256° 50'	10° 25'	33° 05'	≤ (230)
IIza	254° 30'		30° 45'	~ (350)
Vza	252° 10'		28° 25'	(590)
IIIza	251° 05'		27° 20'	?
IIza	248° 45'		25° 00'	?
R	246° 25'		22° 40'	≤ (370)
dunkel				
S!	242° 55'		19° 10'	?
dunkel				
S!	234° 55'		11° 40'	(150)
dunkel				
R	230° 30'	11° 30'	6° 45'	~ (190)
I	224° 40'		0° 55'	?
IIIzd	223° 45'		—	(010)
I	222° 55'		0° 50'	?
R	219° 00'		4° 45'	?
dunkel				
S!	211° 05'		12° 40'	(290)
dunkel				
S!	204° 40'		19° 05'	?
dunkel				
R	202° 05'	10° 30'	21° 40'	(250)
IIIza	198° 55'		24° 50'	?
III	197° 40'		26° 05'	< (120)
III	195° 40'		28° 05'	< (590)
IIza	194° 15'		29° 30'	~ (470)
R	191° 35'		32° 10'	(580)
dunkel				
Bohrkanal				
Sb	188° 00'		35° 45'	~ (570)
dunkel				
R	166° 05'	9° 25'	32° 15'	~ (850)
IVza	163° 50'		30° 00'	~ (740)
II	162° 35'		28° 45'	~ (950)
IIIza	159° 25'		25° 35'	?
IIIza	158° 20'		24° 30'	?
R	156° 40'		22° 50'	< (730)
dunkel				
S!	152° 10'		18° 20'	(310)
dunkel				
V!	144° 05'		10° 15'	?
dunkel				



Tab. II (Fortsetzung).

Beschreibung des Signals	Einstellung des Signals	Breite des Refl.-Geb.	Winkelabstand	Index
R	137° 40'	7° 50'	3° 50'	?
V	135° 35'		1° 55'	?
II	135° 05'		1° 15'	?
IIIzd	133° 50'		—	(400)
II	132° 45'		1° 05'	?
R	129° 50'		4° 00'	?
dunkel				
S!	122° 55'		10° 55'	< (510)
dunkel				
S!	115° 15'		18° 35'	(310)
dunkel				
R	112° 10'	11° 05'	21° 40'	(520)
IIza	108° 40'		25° 10'	?
III	107° 20'		26° 30'	(210)
IIIza	104° 15'		29° 35'	(740)
IVza	103° 10'		30° 40'	~ (530)
R	101° 05'		32° 45'	≥ (850)
dunkel				
S	100° 20'		33° 30'	~ (320)
dunkel				
V	81° 55'		38° 10'	~ (790)
dunkel				
R	77° 10'	9° 35'	33° 25'	~ (230)
V	76° 00'		32° 15'	~ (580)
IIza	74° 40'		30° 55'	(350)
IV	72° 50'		29° 05'	?
III	70° 30'		26° 45'	~ (120)
IIIza	69° 30'		25° 45'	?
R	67° 35'		23° 50'	(490)
dunkel				
S!	63° 30'		19° 45'	?
dunkel				
S!	56° 20'		12° 35'	(290)
dunkel				

Unter den einzelnen Reflexen des Würfelgebietes entspricht keiner der theoretischen {100}-Lage. An ihrer Stelle tritt in der [001]-Zone das Bild zweier übereinanderstehender Websky-Spalte auf, die von den Vizinale aus der zur vermessenen senkrecht stehenden Zone herrühren. Daneben folgen dann in einem Abstand von etwa 1° die intensiven Hauptvizinalen. Das randliche Hellgebiet reicht bis etwa 4°, so daß sich eine Gesamtbreite des Würfelbereiches von durchschnittlich 8° ergibt. Beim Weiterdrehen in der [001]-Zone sind die Signale des {510} und {310} oder

eines ihrer Vertreter zu finden. Das Zeichen ! deutet an, daß diese Neigungen nur noch an den Subindividuen des Z.G. nördlich und südlich des Äquators der untersuchten Zone zu finden sind. Durch die Kantenbildung  $\{100\} : \{210\}$  sind sie aus dem eigentlichen Zonengürtel verdrängt worden. Das folgende  $\{210\}$ -Gebiet hat eine Winkelbreite von  $9^\circ$ — $11^\circ$ . In der Hälfte der vermessenen Fälle ist ein Reflex höchstens mittlerer Intensität zu beobachten, der der theoretischen Winkellage innerhalb der gewählten Grenzen entspricht. Die nächste Nachbarschaft ist durch eine Spaltbilderfolge gekennzeichnet, deren einzelne Signale sämtlich mit dem Symbol *za* zu versehen sind und deren Rand einen Abstand von  $1^\circ$ — $2^\circ$  zum  $\{210\}$ -Wert aufweist. Diese Lichterscheinung ist die intensivste des gesamten Bereiches und für ihn charakteristisch. Sie rührt nicht von reinen  $\{hk0\}$ -Vizinalen her, sondern von  $\{hk0\}$  sehr nahen  $\{hkl\}$ -Flächen. Mit deutlicher Trennung durch Dunkelheit folgen in dieser Zone die Signale des  $\{320\}$  und  $\{750\}$ , die die bevorzugten Neigungen der Vizinalen des  $\{110\}$ -Gebietes sind. Ein Reflex, der dem theoretischen  $\{110\}$ -Wert entsprechen würde, ist nicht vorhanden. Entgegen dem sonstigen Befund für ein derartiges Entwicklungsstadium macht hier der  $\{110\}$ -Bereich einen sehr geschlossenen, wirklich flächenhaften Eindruck und weist nur eine feine Streifung parallel der Zonenkante auf. Auch mit bloßem Auge läßt sich der pyramidale Aufbau erkennen.

Die Vermessung in der  $[011]$ -Zone ergibt für den Würfel eine Winkelbreite von  $6^\circ$ — $8^\circ$ . Das Reflexionsbild wird beherrscht von den lichtstarken Signalen der Hauptvizinalen, die einen gegenseitigen Abstand von etwa  $2^\circ$  aufweisen. Die Mitte zwischen ihnen entspricht der theoretischen  $\{100\}$ -Lage und wurde als Ausgangspunkt für die Berechnung der Winkelabstände der übrigen Reflexe benutzt. In der Arbeit von H. Nitschmann (3) wurden diese Signale als von  $\{hkk\}$ -Flächen oder wegen der Aufspaltung in *za*-Werte als von diesen sehr benachbarten  $\{hkl\}$ -Lagen stammend gedeutet. Eine Vermessung an einem Goniometer mit dem Spezialkollimator nach C. Pulfrich (4) zur Untersuchung kleiner und mangelhafter Kristallflächen zeigte, daß diese intensiven Reflexe fast ausschließlich von den großen  $\{hk0\}$ -Vizinalen herühren. Die dazwischen liegenden und die sich nach außen anschließenden Spaltbilder — soweit sie im Hellbereich vermeßbar sind — gehören zu  $\{hkk\}$ -Flächen oder, wenn sie eine Aufspaltung erkennen lassen, zu diesen  $\{hkk\}$  sehr benachbarten  $\{hkl\}$ -Lagen.

Im weiteren Verfolg dieser Zone erscheinen dann die Spaltbilder des  $\{911\}$  und  $\{755\}$  oder ihrer Vertreter. Sie entstammen einer Unzahl von

Tab. III.

Goniometrische Vermessung der P.K. II in der Zone [011].

Beschreibung des Signals	Einstellung des Signals	Breite des Refl.-Geb.	Winkelabstand	Index
R	326° 35'	6° 15'	3° 05'	?
IIza	324° 40'		1° 10'	?
M	323° 30'		—	(100)
Iza	322° 35'		0° 55'	?
R	320° 20'		3° 10'	?
dunkel				
Sb	316° 30'		7° 00'	?
dunkel				
S	277° 50'		45° 40'	> (755)
dunkel				
R	274° 50'	13° 50'	48° 40'	(544)
IIIza	271° 30'		52° 00'	(10.9.9)
Vza	269° 45'		53° 45'	?
Vza	268° 40'		54° 50'	(111)
Vza	267° 20'		56° 10'	?
IVza	266° 25'		57° 05'	< (9.10.10)
IV	264° 35'		58° 55'	(677)
V	263° 35'		59° 55'	> (566)
V	262° 55'		60° 35'	(455)
R	261° 00'		62° 30'	> (344)
dunkel				
R	237° 35'	7° 45'	85° 55'	(1.10.10)
IIIBd	236° 00'		87° 30'	?
grau				(011)
IVBd	232° 00'		88° 30'	?
R	229° 50'		86° 20'	> (1.10.10)
dunkel				
R	205° 00'	12° 35'	61° 30'	~ (799)
III	202° 30'		59° 00'	~ (677)
IIIza	201° 40'		58° 10'	(788)
Vza	200° 05'		56° 35'	?
IIIza	195° 55'		52° 25'	> (10.9.9)
V	194° 45'		51° 15'	~ (877)
R	192° 25'		48° 55'	> (544)
dunkelgrau				
S	185° 55'		42° 25'	?
dunkel				
S	151° 55'		8° 25'	> (10.1.1)
dunkel				

Tab. III (Fortsetzung).

Beschreibung des Signals	Einstellung des Signals	Breite des Refl.-Geb.	Winkelabstand	Index
R	146° 45'	7° 30'	3° 15'	?
V	145° 30'		2° 00'	?
Iza	144° 35'		1° 05'	?
ber.	143° 30'		—	(100)
Iza	142° 25'		1° 05'	?
R	139° 15'		4° 15'	?
dunkel				
S	136° 25'		7° 05'	?
dunkel				
S	99° 20'		44° 10'	~ (10.7.7)
grau				
R	95° 45'	13° 25'	47° 45'	(977)
IV	93° 20'		50° 10'	~ (766)
Vza	92° 30'		51° 00'	(877)
IIza	91° 25'		52° 05'	~ (10.9.9)
IIza	86° 00'		57° 30'	(9.10.10)
V	84° 45'		58° 45'	(677)
R	82° 20'		61° 10'	(799)
dunkel				
R	56° 15'	7° 10'	87° 15'	?
IVBd	54° 55'		88° 35'	?
dunkelgrau				(011)
IVBd	51° 00'		87° 30'	?
R	49° 05'		85° 35'	(199)
dunkel				
S	32° 20'		68° 50'	> (599)
grau				
R	27° 00'	14° 50'	63° 30'	(7.10.10)
V	25° 20'		61° 50'	~ (344)
V	24° 25'		60° 55'	~ (799)
IIza	21° 25'		57° 55'	(899)
IIza	15° 05'		51° 35'	(988)
R	12° 10'		48° 40'	(544)
dunkel				
S	9° 45'		46° 15'	< (433)
dunkel				
V	332° 15'		8° 45'	~ (911)
dunkel				

winzigen Begrenzungselementen von Subindividuen, die über den gesamten Z.G.-Bereich zwischen {100} und {111} verstreut liegen und nach {100} bzw. {111} hin gehäuft sind. Der Oktaederbereich zeigt fast keine ausgeprägte Ausbildung. Seine Winkelbreite ist sehr schwankend und



liegt hier zwischen  $12,5^\circ$  und  $15^\circ$ . Sie umfaßt ungefähr das Gebiet von {544} bis {443}. Die dem theoretischen {111}-Pol nächsten Signale zeigen eine Aufspaltung in  $z_a$ -Werte, deren Grenze bei {988} bzw. {998} liegt. In diesem inneren Bereich ist eine Häufung der Werte festzustellen. Im Z.G. zwischen {111}- und {110}-Gebiet sind keine vermeßbaren Signale zu finden. Die nächstfolgenden Reflexe gehören zu den Vizinalen des {110}-Bereiches, der die Neigung bis {10.10.1} oder {991} umfaßt. Die eigentliche {110}-Lage ist meist durch einen lichtschwachen Graubereich gekennzeichnet.

b) Beschreibung der P.K. VI. Der Vergleich der Zunahmen pro Oberflächeneinheit läßt aus den ähnlichen Werten für P.K. VI und II eine weitgehende Übereinstimmung in der Entwicklung vermuten. Eine

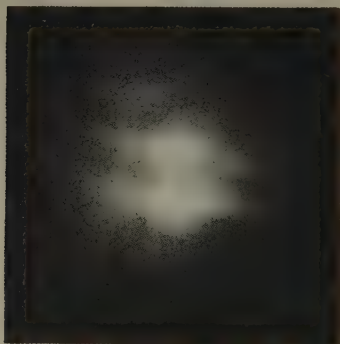


Fig. 1.  
Spaltbild eines Glasspiegels.



Fig. 2. Spaltbild einer {100}-Fläche  
eines ausgeheilten Würfels.

äußerliche Betrachtung bestätigt dies, jedoch ist das {110}-Gebiet hier wesentlich größer ausgebildet, so daß es sich gut zur photographischen Wiedergabe eignet. Die End-Ü.S. von 0.0389% entspricht sehr nahe der Rest-Ü.S. des Stadiums N 3. Die Einzelwerte der goniometrischen Vermessung für eine [001]- und für eine [011]-Zone sind in den Tab. IV und V zu finden.

Von den Flächegebieten dieses Körpers stammen die Reflektogramme, die hier kurz besprochen seien. Zum Vergleich sind das Spaltbild eines Glasspiegels in Fig. 1 und in Fig. 2 das Reflexbild einer {100}-Fläche eines NaCl-Würfels, und zwar des W.K. 55 vorangestellt. Das einzige vorhandene Spaltbild beweist ebenso wie die goniometrische Vermessung, daß keinerlei Vizinalen mehr auf diesen {100}-Flächen vorhanden sind. Bei den folgenden Aufnahmen der Bereiche einer [001]-

Tab. IV.

Goniometrische Vermessung der P.K. VI in der Zone [001].

Beschreibung des Signals	Einstellung des Signals	Breite des Refl.-Geb.	Winkelabstand	Index
R	43° 30'	10° 55'	4° 50'	?
III	41° 00'		2° 20'	?
IVzd	38° 40'		—	(100)
I	37° 15'		1° 25'	?
R	32° 35'		6° 05'	> (10.1.0)
dunkel (weiterhin scheinen noch Schimmer vorhanden zu sein)				
R	15° 50'	9° 10'	22° 50'	< (730)
II	14° 00'		24° 40'	?
IVza	13° 45'		24° 55'	?
IV	12° 15'		26° 25'	(210)
Vza	10° 05'		28° 35'	(950)
R	6° 40'		32° 00'	(850)
dunkel [nicht vermeßbarer Schimmer bei etwa (320)]				
S	349° 30'		41° 50'	(9.10.0)
dunkel				
R	340° 45'	8° 35'	32° 00'	(580)
Vza	338° 10'		29° 25'	~ (470)
IV	335° 00'		26° 15'	~ (120)
Vza	334° 10'		25° 25'	?
R	332° 10'		23° 25'	~ (370)
dunkel				
S!	327° 35'		18° 50'	> (130)
dunkel				
S!	319° 10'		10° 25'	?
dunkel				
R	312° 40'	8° 50'	3° 55'	?
I	310° 00'		1° 15'	?
IIzd	308° 45'		—	(010)
II	307° 15'		1° 30'	?
R	303° 50'		4° 55'	?
dunkel				
S!	298° 05'		10° 40'	≪ (150)
dunkel				
R	287° 45'	10° 30'	21° 00'	> (380)
V	285° 30'		23° 15'	(370)
IIIza	284° 10'		24° 35'	≧ (490)
V	282° 50'		25° 55'	≪ (120)
V	281° 15'		27° 30'	?
IVza	279° 15'		29° 30'	~ (470)
R	277° 15'		31° 30'	< (580)
dunkel				

Tab. IV (Fortsetzung).

Beschreibung des Signals	Einstellung des Signals	Breite des Refl.-Geb.	Winkelabstand	Index
Sbb	263° 15'		44° 35'	< (110)
dunkel				
R	250° 35'		31° 45'	~ (850)
V	248° 40'		29° 50'	(740)
IVza	247° 35'		28° 45'	~ (950)
III	246° 30'	8° 55'	27° 40'	?
III	244° 35'		25° 45'	?
IVza	244° 15'		25° 25'	?
IIza	243° 35'		24° 45'	?
R	241° 40'		22° 50'	< (730)
dunkel				
S!	229° 15'		10° 25'	?
dunkel				
R	223° 30'		4° 40'	?
I	220° 50'		2° 00'	?
IIzd	218° 50'	9° 05'	—	(100)
I	217° 15'		1° 35'	?
R	214° 25'		4° 25'	?
dunkel				
S!	207° 40'		11° 40'	(510)
dunkel				
S!	200° 35'		18° 15'	~ (310)
dunkel				
R	195° 40'		23° 10'	(730)
IIIza	193° 55'		24° 55'	?
V	191° 30'	7° 35'	27° 20'	?
IIIza	190° 15'		28° 35'	(950)
R	188° 05'		30° 45'	~ (530)
dunkel				
V	179° 25'		39° 25'	< (650)
grau				
M	169° 55'	16° 20'	41° 05'	(780)
grau				
V	163° 05'		34° 15'	≥ (230)
dunkel				
R	159° 30'		30° 40'	~ (350)
V	158° 10'		29° 20'	< (470)
IIIza	157° 25'		28° 35'	(590)
IV	155° 55'	8° 00'	27° 05'	?
IV	155° 10'		26° 20'	~ (120)
IVza	154° 10'		25° 20'	?
III	153° 35'		24° 45'	?
R	151° 30'		22° 40'	≤ (370)
dunkel				

Tab. IV (Fortsetzung).

Beschreibung des Signals	Einstellung des Signals	Breite des Refl.-Geb.	Winkelabstand	Index
V!	138° 55'		40° 05'	≫ (160)
dunkel				
R	133° 40'	8° 50'	4° 50'	?
I	131° 15'		2° 25'	?
IIzd	128° 50'		—	(010)
I	127° 00'		1° 50'	?
III	126° 25'		2° 25'	?
R	124° 50'		4° 00'	?
dunkel				
S!	117° 45'		11° 05'	~ (150)
dunkel				
S!	110° 25'		18° 25'	(130)
dunkel				
R	107° 10'	9° 30'	21° 40'	(250)
III	104° 00'		24° 50'	?
IVza	103° 15'		25° 35'	?
Vbza	100° 15'		28° 35'	(590)
V	99° 15'		29° 35'	(470)
R	97° 40'		31° 40'	~ (350)
dunkel				
V	93° 00'	19° 45'	35° 50'	~ (570)
grau				
M	83° 35'		44° 55'	(110)
grau				
V	73° 15'		34° 35'	< (10.7.0)
dunkel				
R	69° 55'	8° 35'	31° 25'	> (530)
V	68° 35'		30° 05'	~ (740)
V	68° 05'		29° 35'	(740)
IVza	67° 05'		28° 35'	(950)
V	65° 10'		26° 40'	(210)
IVza	63° 25'		24° 55'	?
R	61° 20'		22° 50'	< (730)
dunkel				
S!	48° 50'		40° 20'	?
dunkel				

Zone der P.K. VI sind stets Spaltbild und Lochbild nebeneinander gestellt. Die Lochbilder sind naturgemäß lichtstärker und zeigen ihre Hellpunkte gerade dort, wo bei Verwendung des Websky-Spaltes die engsten und somit lichtschwächsten Stellen liegen. In Fig. 3 ist der Innenteil des Würfelbereiches wiedergegeben. Er zeigt das mittlere zd-Bild mit dem Dunkelstreifen zwischen den übereinanderstehenden Reflexen und



seitlich davon die intensiven Signale der Hauptvizinalen. Das entsprechende Lochbild (Fig. 4) zeigt noch schwache Lichtbänder, die von den Hellpunkten ausgehend sich in die Zonengürtel erstrecken. Auf beiden Bildern fehlt jegliche Andeutung eines Reflexes, der der wahren  $\{100\}$ -Lage entsprechen würde.

Die beiden folgenden Aufnahmen 5 und 6 zeigen die typische innere Lichtfigur des  $\{210\}$ -Gebietes. In den Tabellen entspricht sie dem durch eine Klammer hinter den Intensitäts- und Aufspaltungssymbolen gekennzeichneten Sonderbereich. Die Hauptintensität liegt in den seitlichen Rändern der Ellipsen. Sie entspricht den charakteristischen Hauptvizinalen, die etwa  $1^\circ$  vom theoretischen Pol entfernt sind. Die Aufspaltung in  $z$ -Werte zeigt, daß diese Vizinalen nicht der Zone selbst angehören, sondern sehr benachbarte  $\{hkl\}$ -Flächen sind. Aus der Form der Lichtfigur als Ellipse ist noch ersichtlich, daß die steileren Vizinalen im Zonengürtel liegen, während die schwach geneigten nördlich und südlich davon zu finden sind. Die Ursache hierfür ist vermutlich in der Wirksamkeit der strukturgegebenen Netzgeraden zu suchen, auf deren Bedeutung W. Kossel (5) hingewiesen hat. Die Netzgeraden parallel der Zonenachse können durch Anlagerung, die fast dem »wiederholbaren Schritt« entspricht, sich leicht ausbilden und liefern eine weitergehende Einbebnung, als es in der dazu senkrechten Richtung der Fall sein kann, für die infolge der nach I. N. Stranski (6) anzunehmenden molekularen Treppenstufen dieser »wiederholbare Schritt« nicht möglich ist.

Ein ganz anderes Bild liefert das  $\{110\}$ -Gebiet. Fig. 7 zeigt als Spaltbild drei horizontale Balken, von denen der mittlere durch Überlagerung der Spaltbildenden doppelt lichtstark ist. Das Lochbild (Fig. 8) hat dementsprechend zwei Horizontalen. Die Fig. umfassen nicht mehr die etwa  $\{750\}$  entsprechenden Signale der Vizinalen der  $[001]$ -Zone, die meist von dem hier abgebildeten zentralen Bereich durch Dunkelheit getrennt sind. Die Balken der Lichtfigur rühren von  $\{hhl\}$ -Flächen bzw. von diesen sehr benachbarten  $\{hkl\}$ -Lagen her, die also die nächste Nachbarschaft des  $\{110\}$ -Pols bilden.

Diese Aufspaltung der Signale in  $z$ -Werte an den Polen des  $\{210\}$  bzw.  $\{110\}$  entspricht nicht der Feststellung von W. Kossel (5) (S. 658) in seinem Abschnitt über Vizinalen, daß »die Richtung des Gefälles scharf festliegt: es weist entlang einer Zone, steht also senkrecht zu einer Kante, die die Vizinalen mit der Hauptfläche gemeinsam haben«. Dies zeigt, daß dieses von W. Kossel hauptsächlich aus Beobachtungen an Metalleinkristallen abgeleitete Ergebnis nicht uneingeschränkt auf das heteropolare Gitter des  $\text{NaCl}$ -Typs übertragbar ist, trotzdem auch hier

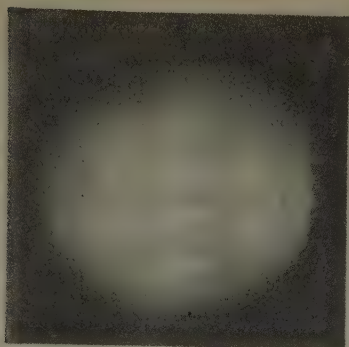


Fig. 3.

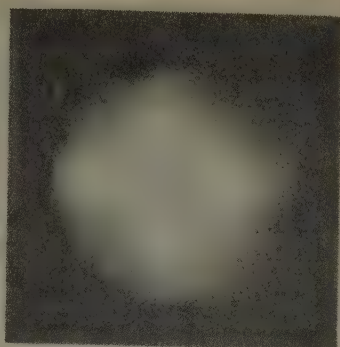


Fig. 4.

Fig. 3 und 4. Spalt- und Lochbild eines {100}-Bereiches in der Zone [001].

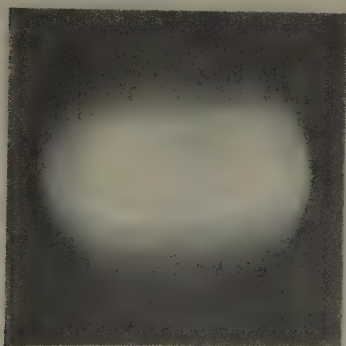


Fig. 5.

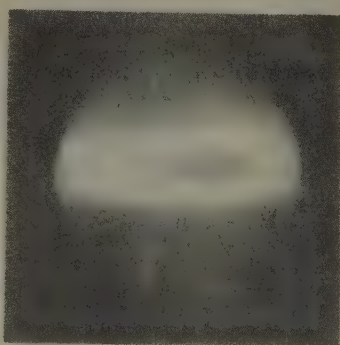


Fig. 6.

Fig. 5 und 6. Spalt- und Lochbild eines {210}-Bereiches in der Zone [001].

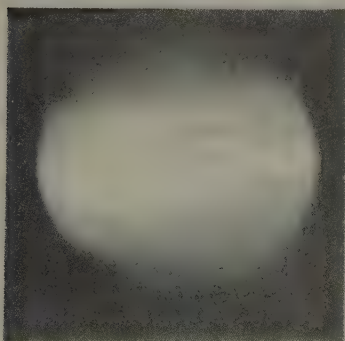


Fig. 7.

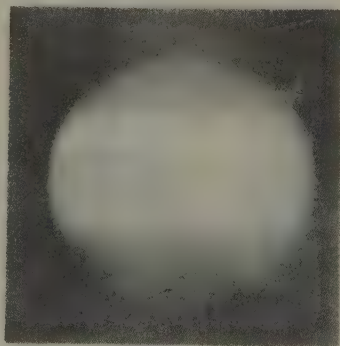


Fig. 8.

Fig. 7 und 8. Spalt- und Lochbild eines {110}-Bereiches in der Zone [001].

Tab. V.

Goniometrische Vermessung der P.K. VI in der Zone [011].

Beschreibung des Signals	Einstellung des Signals	Breite des Refl.-Geb.	Winkelabstand	Index
R	112° 25'	7° 05'	3° 05'	?
III	111° 00'		1° 40'	?
I	110° 25'		1° 05'	?
ber.	109° 20'		—	(100)
I	108° 15'		1° 05'	?
III	107° 35'		1° 45'	?
R	105° 20'	12° 15'	4° 00'	?
dunkel				
S	101° 25'		7° 55'	(10.1.1)
dunkel				
S	72° 25'		36° 55'	?
dunkel				
R	60° 45'		48° 35'	(544)
III	58° 05'		51° 15'	~ (877)
Iza	56° 10'		53° 10'	?
V	53° 40'		55° 40'	?
IIza	52° 35'	19° 15'	56° 45'	?
III	51° 15'		58° 05'	(788)
R	48° 30'		60° 50'	~ (455)
dunkel				
S	43° 25'		65° 55'	~ (588)
dunkel				
R	27° 50'		81° 30'	> (299)
grau				
III	20° 25'		88° 55'	?
grau				
III	17° 20'	40° 55'	88° 50'	?
grau				
R	8° 35'		80° 05'	(144)
dunkel				
V	349° 35'		61° 05'	(799)
Vza	348° 50'		60° 20'	(455)
V	348° 25'		59° 55'	> (566)
Vza	347° 35'		59° 05'	< (566)
V	346° 45'		58° 15'	(788)
III	346° 20'		57° 50'	(899)
IVza	345° 55'	50° 10'	57° 25'	(9.10.10)
V	344° 45'		56° 15'	?
Vza	343° 05'		54° 35'	(111)
IVza	341° 35'		53° 05'	?
V	340° 10'		51° 40'	~ (10.9.9)
R	338° 40'		50° 10'	~ (766)
dunkel				

Tab. V (Fortsetzung).

Beschreibung des Signals	Einstellung des Signals	Breite des Refl.-Geb.	Winkelabstand	Index
Vb	296° 40'		8° 10'	(10.1.1)
dunkel				"
R	293° 20'	9° 45'	4° 50'	?
Iza	289° 50'		1° 20'	?
ber.	288° 30'		—	(100)
Iza	287° 15'		1° 15'	?
R	283° 35'		4° 55'	?
dunkel				
S	279° 20'		9° 10'	~ (911)
dunkel				
S	240° 55'		47° 35'	(977)
grau				
R	237° 45'	10° 40'	50° 45'	~ (766)
IIIza	236° 20'		52° 10'	~ (10.9.9)
IIIza	231° 45'		56° 45'	?
Folge von Reflexen				
IV	229° 20'		59° 10'	~ (566)
R	227° 05'		61° 25'	~ (799)
dunkel				
V	223° 30'		65° 00'	~ (233)
dunkel				
R	207° 00'	19° 15'	81° 30'	< (155)
grau				
IV	200° 40'		87° 50'	?
grau				
IV	196° 35'		87° 15'	?
grau				
R	187° 45'		78° 25'	(277)
dunkel				
S	172° 55'		63° 35'	(7.10.10)
dunkel				
R	169° 45'	15° 15'	60° 25'	(455)
IV	167° 20'		58° 00'	(899)
IIIza	165° 20'		56° 00'	?
IIIza	161° 45'		52° 25'	≫ (10.9.9)
IVza	161° 00'		51° 40'	(988)
V	159° 50'		50° 30'	(766)
V	158° 45'		49° 25'	~ (655)
R	154° 30'		45° 10'	(755)
dunkel				
S	116° 50'		7° 30'	≪ (10.1.1)
dunkel				



in der [001]-Richtung eine bevorzugte Kettenrichtung vorliegt. Berücksichtigt man, daß auf der Würfel­fläche eindeutig  $\{h k 0\}$ -Vizinalen vorhanden sind und daß die Reflexe außerhalb der Innenbereiche der  $\{100\}$ -,  $\{210\}$ - und  $\{110\}$ -Gebiete keine Aufspaltung zeigen, also die Forderung des Satzes von W. Kossel erfüllen, so muß man für *NaCl* der nächsten Umgebung der Pole von  $\{210\}$  bzw.  $\{110\}$  eine Sonderstellung einräumen, die wohl auf die besondere Art ihrer molekularen Treppenstufen zurückgeführt werden muß. Bemerkenswert bleibt außerdem noch, wenn man von dem gesamten  $\{111\}$ -Gebiet mit seinen Vizinalen absieht, das Auftreten von  $\{h k k\}$ - oder diesen sehr nahen  $\{h k l\}$ -Vizinalen auf der Würfel­fläche in der Zone [011]. Man vergleiche dazu die Bilder 78–81 von H. Nitschmann (3), die der Aufnahmetechnik nach den Glanzbereichen von W. Kossel entsprechen. Diese Flächenneigungen rühren wohl von der gegenseitigen Beeinflussung der beiden sich kreuzenden ausgezeichneten Kettenrichtungen her<sup>1)</sup>.

In der [011]-Zone hat der Würfel als typisches Merkmal zwei Paare übereinanderstehender Spaltbilder, wie Fig. 9 zeigt. Sie stammen von den großen  $\{h k 0\}$ -Vizinalen. Besonders bei dem zugehörigen Lochbild (Fig. 10) sind dann noch zwischen den vier markanten Hellpunkten weitere Reflexpunkte zu finden, die den wesentlich kleiner ausgebildeten  $\{h k k\}$ -Vizinalen entsprechen. Wieder fehlt eine Reflexwirkung der theoretischen  $\{100\}$ -Lage.

Eine wesentlich andere Lichtfigur zeigt der Oktaederbereich. Das Spaltbild besteht aus zwei sich durchdringenden verschwommenen Ringen, die in Fig. 11 zu erkennen sind. Der Ring des entsprechenden Lochbildes (Fig. 12) hat gegen den dunklen Kern eine deutliche Grenze, während nach außen hin stellenweise die Helligkeit keinen Abschluß aufweist. Dieses Bild entspricht vollständig dem goniometrischen Befund, der das Oktaedergebiet als einen aus allseitig geneigten Vizinalen aufgebauten Kegel beschreiben muß, der keine derart ausgezeichneten Lagen und Hauptvizinalen aufzuweisen hat, wie sie abgesehen vom Würfel auch am  $\{210\}$ -Pol auftreten. Hieran läßt sich erkennen, daß ganz entsprechend den von I. N. Stranski (6) bereits entwickelten Vorstellungen keinerlei bevorzugte Kettenrichtung vorhanden ist, die der  $\{111\}$ -»Fläche« eine charakteristische Anisotropie verleihen könnte.

Die beiden letzten Aufnahmen dieser Serie (Fig. 13 und 14) gehören zum  $\{110\}$ -Gebiet. Die  $\{h h l\}$ -Vizinalen und ihre benachbarten  $\{h k l\}$ -

1) Es muß einer späteren Mitteilung vorbehalten bleiben, auf die Beziehungen zwischen der molekulartheoretischen Entwicklung der »Flächen« und ihrer experimentell ermittelten persistenten Feinausbildung ausführlich einzugehen [vgl. (7) S. 85].

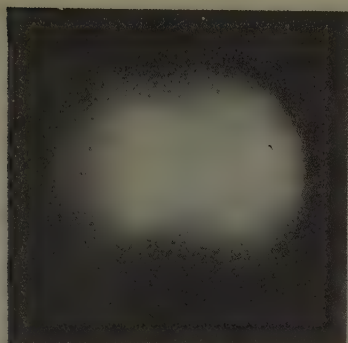


Fig. 9.

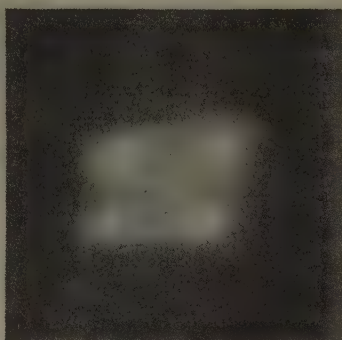


Fig. 10.

Fig. 9 und 10. Spalt- und Lochbild eines {100}-Bereiches in der Zone [011].

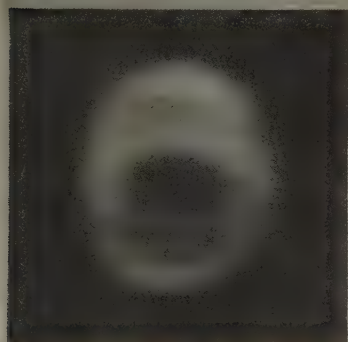


Fig. 11.

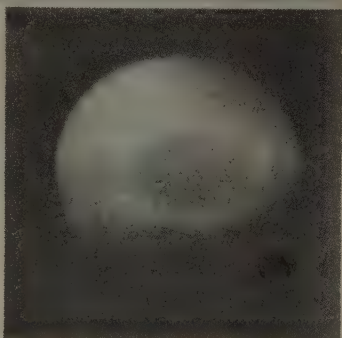


Fig. 12.

Fig. 11 und 12. Spalt- und Lochbild eines {111}-Bereiches in der Zone [011].

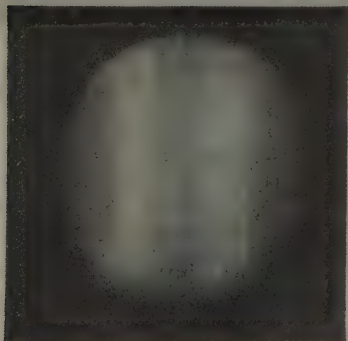


Fig. 13.

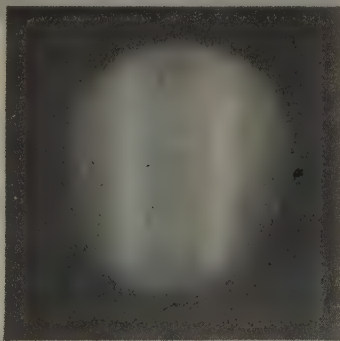


Fig. 14.

Fig. 13 und 14. Spalt- und Lochbild eines {110}-Bereiches in der Zone [011].

Tab. VI.

Goniometrische Vermessung der K.P. X in der Zone [400].

Beschreibung des Signals	Einstellung des Signals	Breite des Refl.-Geb.	Winkelabstand	Index
R	57° 20'		14° 30'	> (041)
V	54° 00'		11° 10'	(051)
grau				
R	48° 35'	10° 55'	5° 45'	(0.10.1)
III	45° 35'		2° 45'	?
IIIzd	42° 50'		—	(010)
III	40° 05'		2° 45'	?
V	38° 25'		4° 25'	?
R	37° 40'		5° 10'	≤ (0.10.I)
grau				
V	32° 00'		10° 50'	< (051)
dunkel				
S	27° 05'		15° 45'	~ (072)
dunkel				
V	23° 40'	11° 35'	19° 10'	?
IV	22° 05'		20° 45'	~ (083)
IIIza	20° 05'		22° 45'	< (073)
V	18° 50'		24° 00'	(094)
IVza	16° 45'		26° 05'	< (021)
IIza	14° 50'		28° 00'	< (095)
R	12° 05'		30° 45'	~ (053)
dunkel				
Sbb	10° 15'		32° 35'	≤ (085)
	8° 20'		34° 30'	< (0.10.7)
dunkel				
S	1° 35'		41° 15'	(087)
dunkel				
Vbb	349° 35'		36° 45'	(034)
	344° 45'		31° 55'	(058)
dunkel				
R	342° 05'	13° 10'	29° 15'	< (047)
IIza	340° 35'		27° 45'	?
Vza	338° 45'		25° 55'	?
IIIza	337° 05'		24° 15'	~ (049)
IIIza	334° 50'		22° 00'	~ (025)
V	328° 55'		16° 05'	~ (027)
dunkel				
IV	324° 50'		12° 00'	≤ (029)
grau				
IV	320° 15'		7° 25'	~ (018)
grau				

Tab. VI (Fortsetzung).

Beschreibung des Signals	Einstellung des Signals	Breite des Refl.-Geb.	Winkelabstand	Index
R	318° 35'	11° 40'	5° 45'	(0.1.10)
V	317° 30'		4° 40'	?
III	315° 40'		2° 50'	?
IIIzd	312° 50'		—	(001)
III	310° 40'		2° 10'	?
R	306° 55'		5° 55'	~ (0.1.10)
grau				
V	302° 40'		10° 10'	?
R	299° 20'		13° 30'	≪ (014)
dunkel				
S	297° 35'		15° 15'	≪ (027)
grau				
R	295° 05'	13° 05'	17° 45'	?
Vza	293° 55'		18° 05'	< (013)
IVza	292° 45'		20° 05'	< (038)
IVza	290° 05'		22° 45'	< (037)
IVza	287° 50'		25° 00'	?
IIIza	285° 40'		27° 10'	?
IIza	284° 50'		28° 00'	< (059)
R	282° 00'		30° 50'	(035)
dunkel				
Sb	276° 45'		36° 05'	≫ (057)
dunkel				
R	262° 55'		40° 00'	~ (085)
V	259° 35'		36° 40'	~ (043)
R	256° 50'		33° 55'	~ (032)
dunkel				
R	253° 20'	14° 50'	30° 25'	≪ (053)
IV	251° 25'		28° 30'	(085)
IIza	249° 40'		26° 45'	~ (021)
IVza	249° 00'		26° 05'	?
IVza	247° 30'		24° 35'	?
IVza	244° 40'		21° 45'	(052)
IIIza	243° 20'		20° 25'	(083)
Vza	241° 55'		19° 00'	?
IV	241° 05'		18° 10'	~ (031)
R	238° 30'		15° 35'	< (072)
dunkel				
R	236° 00'		13° 05'	?
IV	233° 50'		10° 55'	< (051)
R	232° 50'		9° 55'	> (081)
dunkel				



Tab. VI (Fortsetzung).

Beschreibung des Signals	Einstellung des Signals	Breite des Refl.-Geb.	Winkelabstand	Index
R	229° 25'	13° 25'	6° 30'	(091)
V	226° 15'		3° 20'	?
III	225° 25'		2° 30'	?
IIIzd	222° 55'		—	(010)
II	221° 20'		1° 35'	?
III	219° 10'		3° 45'	?
V	216° 00'		6° 55'	~ (081)
dunkel				
Sb	212° 45'		10° 10'	?
	210° 40'		12° 15'	~ (092)
dunkel				
Vb	206° 45'		16° 10'	~ (072)
grau				
R	202° 50'	11° 05'	20° 05'	< (083)
IV	201° 10'		21° 45'	(052)
IIza	200° 15'		22° 40'	?
IIza	198° 30'		24° 25'	< (094)
IVza	196° 55'		26° 00'	?
IIIza	196° 05'		26° 50'	~ (021)
IIza	194° 55'		28° 00'	< (095)
V	194° 05'		28° 50'	~ (095)
V	191° 45'		31° 10'	~ (053)
dunkel				
R	188° 15'		34° 40'	~ (0.10.7)
V	186° 40'		36° 15'	?
dunkel				
SBd	177° 45'		44° 50'	(011)
dunkel				
S	168° 35'		35° 40'	(057)
dunkel				
R	164° 10'	15° 05'	31° 15'	~ (035)
IIza	160° 50'		27° 55'	≪ (059)
IIIza	160° 25'		27° 30'	?
IVza	158° 45'		25° 50'	?
V	155° 45'		22° 50'	< (037)
IIIza	154° 50'		21° 55'	(025)
V	151° 30'		18° 35'	(013)
V	149° 05'		16° 10'	~ (027)
dunkel				
R	145° 15'		12° 20'	~ (029)

Tab. VI (Fortsetzung).

Beschreibung des Signals	Einstellung des Signals	Breite des Refl.-Geb.	Winkelabstand	Index
V	143° 45'		10° 50'	< (015)
R	143° 05'		10° 10'	?
dunkel				
S	140° 15'		7° 20'	~ (018)
grau				
R	138° 20'	11° 25'	5° 25'	~ (0.1.40)
II	134° 50'		1° 55'	?
IIIzd	132° 55'		—	(004)
II	130° 50'		2° 05'	?
V	128° 35'		4° 20'	?
R	126° 55'		6° 00'	~ (0.1.40)
dunkel				
R	123° 05'		9° 50'	> (046)
V	121° 30'		11° 25'	(045)
R	120° 00'		12° 55'	> (029)
dunkel				
R	116° 40'	14° 10'	16° 15'	~ (027)
Vza	115° 05'		17° 50'	?
V	113° 00'		19° 55'	?
IIIza	111° 10'		21° 45'	(025)
IVza	110° 25'		22° 30'	?
Vza	109° 05'		23° 50'	(049)
IVza	106° 25'		26° 30'	(042)
IIza	105° 10'		27° 45'	?
R	102° 30'		30° 25'	≪ (035)
dunkel				
R	98° 20'		34° 35'	< (0.7.10)
V	97° 00'		35° 55'	> (057)
dunkel				
SBd	88° 05'		44° 50'	~ (041)
dunkel				
V	78° 40'		35° 50'	> (075)
R	77° 05'		34° 15'	?
dunkel				
V	73° 25'	13° 30'	30° 35'	< (053)
IIIza	71° 00'		28° 10'	~ (095)
IIIza	65° 05'		22° 15'	> (052)
V	60° 25'		17° 35'	?
R	59° 55'		17° 05'	> (0.10.3)
dunkel				

Tab. VII.

Goniometrische Vermessung der P.K. X in der Zone [011].

Beschreibung des Signals	Einstellung des Signals	Breite des Refl.-Geb.	Winkelabstand	Index
R	31° 20'		13° 50'	≥ (811)
IV	25° 00'		7° 30'	≤ (10.1.1)
grau				
R	21° 55'	9° 40'	4° 25'	?
IIza	19° 00'		1° 30'	?
ber.	17° 30'		—	(100)
IIza	15° 55'		1° 35'	?
R	12° 45'		4° 45'	?
grau				
V	10° 05'		7° 25'	≤ (10.1.1)
R	4° 25'		13° 05'	(811)
dunkel				
R	341° 00'		36° 30'	?
V	336° 05'		41° 25'	(855)
grau				
R	329° 50'	13° 50'	47° 40'	(977)
IV	326° 30'		51° 00'	(877)
IIza	323° 55'		53° 35'	?
IVza	322° 20'		55° 10'	> (111)
IIIza	320° 40'		56° 50'	?
V	317° 50'		59° 40'	~ (566)
R	316° 00'		61° 30'	~ (799)
grau				
Vza	314° 50'		62° 40'	≤ (577)
R	309° 05'		68° 25'	(599)
dunkel				
R	293° 50'		83° 40'	> (166)
B	288° 00'		89° 30'	< (011)
B	285° 15'		87° 45'	?
R	282° 40'		85° 10'	~ (199)
dunkel				
R	264° 05'	20° 00'	66° 35'	< (355)
IV	257° 45'		60° 15'	~ (455)
IIza	254° 15'		56° 45'	?
IIza	250° 50'		53° 20'	?
R	244° 05'		46° 35'	(433)
dunkel				
Sb	236° 35'		39° 05'	(744)
dunkel				
R	209° 55'		12° 25'	?
V	205° 35'		8° 05'	(10.1.1)
grau				

Tab. VII (Fortsetzung).

Beschreibung des Signals	Einstellung des Signals	Breite des Refl.-Geb.	Winkelabstand	Index
R	202° 15'	8° 40'	4° 45'	?
IIza	199° 40'		2° 10'	?
IV	197° 30'		—	(100)
IIIza	195° 05'		2° 25'	?
R	193° 35'		3° 55'	?
grau				
V	190° 10'		7° 20'	?
R	185° 20'		12° 10'	?
dunkel				
R	162° 25'		35° 05'	~ (241)
V	158° 10'		39° 20'	> (744)
grau				
R	151° 50'	18° 00'	45° 40'	> (755)
IV	147° 25'		50° 05'	< (766)
IIIza } IIza }	144° 50'		52° 40'	?
	141° 35'		55° 55'	?
R	133° 50'		63° 40'	(7.10.10)
dunkel				
R	110° 30'		87° 00'	?
B	108° 40'		88° 50'	?
B	106° 50'		89° 20'	≪ (011)
R	104° 40'		87° 10'	?
dunkel				
R	83° 25'	18° 55'	65° 55'	~ (588)
IV	76° 30'		59° 00'	(677)
IIIza } IIIza }	74° 25'		56° 55'	?
	71° 00'		53° 30'	?
R	64° 30'		47° 00'	~ (433)
grau				
V	56° 30'		39° 00'	(744)
R	51° 00'		33° 30'	?
dunkel				

Lagen, die in der [001]-Zone eine Aufspaltung der Reflexe in drei bzw. zwei horizontale Balken bewirkten, verursachen hier eine Überlagerung von übereinanderstehenden Spaltbildern zu zwei breiten vertikalen verwaschenen Bändern, die etwa der Lage von {10.10.1} entsprechen und in deren Mitte der {110}-Pol zu suchen ist. Spaltbild und Lochbild müssen in diesem Falle übereinstimmen.

c) Beschreibung der P.K. X. Der letzte Körper dieser Reihe, die P.K. X, hat nur die sehr kleine Zunahme von 0,175 mg/mm<sup>2</sup> aufzuweisen. Dieser Bewuchs ist noch etwas geringer als für das Stadium K 1. Die zu Beginn der Wachstumszeit noch vorhandene Ü.S., 0,0389%, wird



bis auf 0,0026% verzehrt. Zunahme und Rest-Ü.S. lassen auf ein sehr frühes Stadium schließen. Neben dem äußeren Befund wird dies durch die goniometrische Vermessung bestätigt. Die vermessenen Winkelwerte sind in den Tab. VI und VII zusammengestellt. Das Z.G. nimmt den größten Teil der Gesamtoberfläche ein und schließt die einzelnen Flächengebiete voneinander ab. Diese selbst sind noch stark verrundet, so daß manche Signale nicht durch vollständige Dunkelheit, wie sie bei späteren Stadien an diesen Stellen üblich ist, sondern nur durch einen Graubereich getrennt sind. Weitere Zeichen des frühen Stadiums sind die Zugehörigkeit des {310}-Bereiches zum {210}-Flächengebiet und das Auftreten der {510}-Lage im eigentlichen Zonengürtel. Ersteres bewirkt für das {210}-Gebiet einen großen Winkelbereich. Letzteres ist im Fehlen einer Kante {400}: {210} begründet. Da somit die Entwicklung der P.K. X praktisch dem Stadium K 1 von H. Nitschmann (3) gleich ist, kann die hier gegebene kurze Beschreibung als genügend angesehen werden.

Zurückgehend zu der anfänglichen Fragestellung, ob infolge des Wachstums bei hoher Ü.S. eine Änderung in der Feinausbildung der Flächengebiete der NaCl-Kugeln eingetreten ist, muß auf Grund der hier besprochenen goniometrischen Vermessungen der P.K. II, VI und X festgestellt werden, daß die Struktur des Aufbaus der einzelnen Bereiche, wie sie von H. Nitschmann (3) für geringe Ü.S. beschrieben wurde, erhalten geblieben ist. Die Feinausbildung der Flächengebiete erweist sich also in Bezug auf wesentliche Änderungen der Ü.S. als persistent.

## II. Vizinalenneigung und Übersättigung.

Um die zweite Fragestellung nach der Abhängigkeit der Neigung der Vizinalen von der Ü.S. zu prüfen, sind in den folgenden Tab. VIII bis XI die Winkelbreiten der einzelnen Bereiche und der Abstand der Vizinalen vom theoretischen Wert einer Flächenlage zusammengestellt. Die angegebenen Vizinalabstände entsprechen beim Würfel den intensiven scharf vermeßbaren Hauptvizinalen, beim {210} und {111} lichtstärkeren Stellen innerhalb der Doppelellipsen bzw. der Doppelringe. Diese Einstellungen sind im Goniometer genauer und eindeutiger als die Bestimmung der Ränder der schwachen Hellbereiche, durch die die Winkelbreiten der Gebiete bestimmt sind. Es wird deshalb der Veränderung der deutlich vermeßbaren Vizinalneigungen der größere Wert beigelegt. Als Vergleichswerte für Wachstum bei gewöhnlichen — allein vom wachsenden Kristall bestimmten — Ü.S. sind die Werte für die vermessenen Körper der Stadien K 1, K 2 und N 3 den Tab. III—VIII der Arbeit H. Nitschmann (3) entnommen. Unter der Körperbezeichnung

Tab. VIII. Breite des {100}-Gebietes und Neigung der Hauptvizinalen in der Zone [001].

K 1		K 2		N 3	
10° 19'	2° 35'	9° 00'	1° 20'	11° 10'	1° 30'
	1° 51'		2° 35'		2° 00'
10° 11'	6° 05'	8° 30'	2° 35'	14° 37'	2° 22'
	4° 06'		2° 15'		1° 37'
9° 59'	4° 02'	14° 45'	1° 50'	11° 09'	2° 09'
	3° 59'		2° 35'		1° 58'
10° 54'	3° 48'	11° 45'	3° 35'	9° 34'	2° 18'
	4° 27'		3° 15'		2° 43'
10° 21'	3° 52'	11° 00'	2° 40'	11° 38'	2° 04'
P.K. II		P.K. VI		P.K. X	
7° 20'	0° 55'	10° 55'	2° 20'	10° 55'	2° 45'
	0° 55'		1° 25'		2° 45'
7° 50'	0° 45'	8° 50'	1° 15'	11° 40'	2° 50'
	0° 40'		1° 30'		2° 10'
11° 30'	0° 55'	9° 05'	2° 00'	13° 25'	2° 30'
	0° 50'		1° 35'		1° 35'
7° 50'	1° 15'	8° 50'	2° 25'	11° 25'	1° 55'
	1° 05'		1° 50'		2° 05'
8° 38'	0° 55'	9° 25'	1° 48'	11° 51'	2° 19'

stehen in der linken Spalte die Winkelbreite des Flächengebietes und in der rechten die Neigungen der nächstbenachbarten Vizinalen. Die letzte Zeile enthält die arithmetischen Mittelwerte.

a) {100}-Gebiet. Zuerst sei der Würfel in der Zone [001] betrachtet. Aus der Tab. VIII ergibt sich für die Stadien K 1, K 2 und N 3 eine Breite von 10°—11,5°. Demgegenüber zeigt die P.K. II eine Durchschnittsbreite von 8,5° und die P.K. VI von 9,5°, während sich die P.K. X vollständig den ersten drei Stadien anschließt. Ein Vergleich der Neigungen der Hauptvizinalen ergibt für K 1, K 2, N 3 und P.K. X einen Mittelwert von 2°—3°. Für P.K. VI ist der Durchschnitt 1°50' und bei der P.K. II liegt er mit einer Streuung von max.  $\pm 20'$  bei 55' Abstand. Deutlich ist also eine Verringerung der Vizinalneigung mit steigender Ü.S. festzustellen. Bedenkt man, daß das Würfelgebiet von der anfänglichen Kugelkappe zur vollkommen ebenen Fläche, die es am Endkörper schließlich erreicht, strebt, und daß nach den Versuchen von A. Neuhäus (8) der Würfel erst bei höherer wirksamer Ü.S. in der Normalenrichtung zunimmt, so wird dieses Ergebnis verständlich. Der Würfel ist infolge seines Wachstums bei höherer Ü.S. im Falle der P.K. II und in

geringerem Maße der P.K. VI von Anfang an gegenüber den Körpern der Stadien K 1, K 2 und N 3, die vom Sättigungspunkt ausgehen, im Vorteil. Er muß also, im Verhältnis zu {210} und {111} eine weitergehende Entwicklung, also kleinere Winkelbreite und engere Vizinalen, aufweisen, als sie sonst einem Stadium mit gleichem Bewuchs zukommen.

Ein ähnliches Verhalten muß sich für den Würfel auch in der [110]-Zone ergeben. Die Neigungen der nächstbenachbarten Vizinalen verengen sich in der Tat auch von etwa  $2^\circ$  auf  $1^\circ 10'$ , wie aus Tab. IX ersichtlich ist. Jedoch ist der Abfall von P.K. II nach P.K. VI nicht so stark ausgeprägt wie in der [001]-Zone. Die Werte der Winkelbreiten streuen zwar bis zu  $1,5^\circ$  um die Mittellage, zeigen aber ebenfalls Verkleinerung bei höherer Ü.S.

Tab. IX. Breite des {400}-Gebietes und Neigung der Hauptvizinalen in der Zone [011].

K 1		K 2		N 3	
9° 47'	2° 03'	6° 55'	1° 27'	8° 24'	1° 45'
	1° 56'		2° 43'		1° 44'
10° 05'	2° 03'	7° 12'	3° 14'	6° 29'	2° 46'
	2° 56'		1° 28'		0° 46'
9° 45'	2° 29'	7° 09'	2° 13'	7° 27'	1° 45'
P.K. II		P.K. VI		P.K. X	
6° 15'	1° 10'	7° 05'	1° 05'	9° 10'	1° 30'
	0° 55'		1° 05'		1° 35'
7° 30'	1° 05'	9° 45'	1° 20'	8° 40'	2° 10'
	1° 05'		1° 15'		2° 25'
6° 52'	1° 04'	8° 25'	1° 11'	8° 55'	1° 55'

b) {210}-Gebiet. Für das {210}-Gebiet kann die Breite des Reflexionsbereiches nicht zur Beurteilung unserer Frage herangezogen werden, da es je nach dem Entwicklungsstadium den {310}-Bereich mit umfaßt oder nicht. Ließe man dies unberücksichtigt, so würde insbesondere der Vergleich von P.K. II und P.K. VI mit P.K. X zu groben Fehlschlüssen verleiten. Es können deshalb nur die Vizinalneigungen um den {210}-Pol in Betracht gezogen werden. Sieht man daraufhin die Tab. X durch, so findet man überall ohne Unterschied des Stadiums die charakteristischen za-Werte des {210}-Gebietes mit durchschnittlich  $1^\circ 20'$  Abstand vom theoretischen Wert. Eine Ausbildung von engeren Vizinalen bei den Körpern, die bei hoher Ü.S. gewachsen sind, also besonders bei P.K. II, ist nicht feststellbar. Vielmehr könnte umgekehrt der Abfall

Tab. X. Breite des {210}-Gebietes und Abstand der nächsten benachbarten Vizinalen in der Zone [001].

K 1		K 2		N 3	
10° 01'	0° 43'	6° 25'	0° 54'	7° 11'	1° 52'
	0° 51'		1° 06'		0° 56'
5° 27'	0° 39'	6° 30'	0° 54'	7° 52'	0° 50'
	1° 10'		1° 16'		1° 31'
6° 32'	1° 31'	12° 20'	1° 39'	8° 35'	1° 32'
	1° 17'		1° 06'		1° 46'
7° 35'	0° 33'	9° 45'	1° 24'	9° 38'	1° 11'
	3° 17'		0° 51'		1° 26'
8° 26'	1° 17'	9° 40'	1° 39'	7° 26'	1° 14'
	—		1° 11'		0° 41'
6° 47'	1° 15'	9° 35'	1° 04'	8° 02'	1° 10'
	1° 48'		0° 51'		0° 49'
9° 40'	1° 14'	6° 50'	0° 59'	6° 57'	1° 18'
	1° 04'		1° 11'		0° 39'
5° 12'	0° 48'	10° 35'	1° 11'	7° 07'	1° 03'
	2° 39'		0° 39'		1° 23'
7° 28'	1° 15'	8° 57'	1° 07'	7° 51'	1° 12'
P.K. II		P.K. VI		P.K. X	
9° 30'	1° 14'	10° 30'	0° 39'	11° 35'	2° 34'
	1° 26'		0° 56'		1° 26'
8° 50'	1° 11'	8° 55'	1° 06'	13° 10'	0° 39'
	0° 44'		0° 49'		1° 11'
10° 15'	1° 49'	7° 35'	1° 39'	13° 05'	1° 34'
	3° 21'		0° 46'		0° 36'
10° 25'	0° 46'	8° 00'	0° 31'	14° 50'	0° 29'
	1° 34'		1° 14'		1° 56'
10° 30'	1° 44'	9° 30'	0° 59'	15° 00'	0° 34'
	1° 31'		2° 01'		1° 26'
9° 25'	2° 11'	8° 35'	2° 01'	15° 05'	0° 56'
	0° 59'		1° 39'		0° 44'
11° 05'	1° 24'	9° 10'	1° 39'	14° 10'	2° 40'
	3° 01'		2° 01'		1° 11'
9° 35'	2° 31'	8° 35'	2° 51'	13° 30'	4° 19'
	0° 49'		1° 09'		1° 36'
9° 57'	1° 43'	8° 51'	1° 23'	13° 45'	1° 30'

der Vizinalenneigung von P.K. II nach P.K. VI zur Behauptung verleiten, daß beim {210}-Gebiet die Vizinalen mit steigender Ü.S. steiler werden. In Berücksichtigung des verhältnismäßig geringen Abfalls und der großen Streuung der Einzelwerte, die bis zu 2° vom Mittelwert ab-



weichen, soll aber dieser Veränderung keine entscheidende Bedeutung beigelegt werden.

c) {111}-Gebiet. Als letztes sei das {111}-Gebiet besprochen — das {110}-Gebiet wurde zu diesen Betrachtungen wegen der geringen Zahl von Meßwerten nicht herangezogen —. Entsprechend seiner langsamen, den anderen Flächenarten nachhinkenden Entwicklung findet man in der Tab. II sehr schwankende Werte für die Winkelbreite. Auch die Abstände der nächstbenachbarten Vizinalen streuen in ähnlichen Grenzen wie beim {210}. Die mittlere Neigung beträgt  $2^\circ \pm 20'$ . Die gleiche Verschiedenheit der einzelnen Meßwerte findet sich bei allen hier angeführten sechs Körpern. Der Abfall der Mittelwerte von P.K. II nach P.K. VI würde wieder, wie beim {210}-Gebiet, ein Steilerwerden der Vizinalen mit steigender Ü.S. bedeuten. Diese Veränderung kann aber durch diese Zahlenangaben noch nicht als bewiesen gelten.

Tab. XI. Breite des {111}-Gebietes und Neigung der nächstbenachbarten Vizinalen in der Zone [011].

K 1		K 2		N 3	
5° 27'	2° 28'	5° 50'	2° 41'	44° 22'	2° 02'
	2° 59'		1° 49'		1° 48'
nur 1 Signal		7° 55'	1° 28'	44° 41'	1° 00'
			1° 52'		1° 21'
7° 49'	1° 46'	7° 20'	0° 51'	46° 20'	2° 26'
	1° 34'		1° 09'		1° 35'
nur 1 Signal		nicht vermessen		47° 52'	1° 32'
					1° 58'
6° 38'	2° 12'	7° 02'	1° 33'	45° 04'	1° 43'
P.K. II		P.K. VI		P.K. X	
43° 50'	0° 55'	42° 15'	1° 34'	43° 50'	1° 09'
	1° 26'		0° 56'		2° 06'
42° 35'	1° 51'	40° 55'	1° 31'	20° 00'	2° 01'
	2° 20'		1° 39'		1° 24'
43° 25'	2° 39'	40° 40'	2° 34'	48° 00'	2° 04'
	2° 46'		2° 01'		1° 11'
44° 50'	3° 09'	45° 15'	2° 15'	48° 55'	2° 11'
	3° 11'		1° 16'		1° 15'
43° 40'	2° 17'	42° 16'	1° 43'	47° 41'	1° 40'

Stellt man nun die Ergebnisse des {100}-, {210}- und {111}-Gebietes zum Vergleich nebeneinander, so zeigt sich ein deutlich verschiedenes Verhalten der vollständigen {100}-Fläche gegenüber den unvollständigen

Flächenlagen. Letzteren ist praktisch keine Beeinflussung in der Breiten- ausdehnung und in der Neigung der Vizinalen gegenüber dem theoretischen Wert durch Wachstum bei hoher Ü.S. anzusehen. Die vollständige {100}-Fläche erreicht dagegen dadurch eine weitergehende Einebnung, angezeigt durch geringere Winkelbreite und Verlagerung der intensiven Hauptvizinalen nach kleineren Winkelwerten.

d) Breite der {210}-Ellipsen und der {111}-Ringe. Die Abstände der nächstbenachbarten Vizinalen vom theoretischen Wert zeigen für das {210}- und {111}-Gebiet einen großen Streubereich, auf den schon an Hand der Tab. X und XI hingewiesen wurde. Diese Streuung ergibt sich zwangsläufig aus dem Aufbau der innersten Teile beider Flächengebiete, der als Kegel mit vielerlei Neigungen gekennzeichnet wurde. Welche Neigung aber am größten ausgebildet ist und somit ein hervorstechendes Signal liefert, ist für jede Fläche dieser Formen am selben Körper naturgemäß verschieden. Die hierdurch bedingte Unschärfe der Vermeßbarkeit und daraus folgende Schwankungsmöglichkeit der nächstbenachbarten Vizinalen der Flächen am gleichen W.K. sollte verschwinden, wenn man die Meßwerte der genau erfaßbaren Grenzen der Doppelellipsen bzw. der Doppelringe betrachtet. Eine Zusammenstellung der Winkelbreiten der Flächengebiete (in den linken Spalten) und der Winkelbreiten der Doppelellipsen des {210}- bzw. der Doppelringe des {111}-Gebietes (in den rechten Spalten) ist in den Tab. XII und XIII gegeben und bestätigt diese Erwartung. Die letzte Zeile enthält wieder die arithmetischen Mittelwerte.

Neben der Übereinstimmung der Breiten entsprechender Reflexbereiche derselben Körper untereinander erkennt man aber noch beim Vergleich der P.K. II, VI und X miteinander eine stufenweise Verschiedenheit. Für das {111}-Gebiet findet man einen Abfall der Winkelbreiten der Ringe von P.K. II bis P.K. X, ganz unabhängig von der Breite des gesamten Bereiches. Es sei noch vermerkt, daß bei allen drei P.K. das {111}-Gebiet vollständig von Z.G. eingeschlossen ist. Eine ähnliche Verkleinerung tritt beim Übergang von der P.K. II zur P.K. VI beim {210} ein. Die P.K. X zeigt hier aber wieder ein deutliches Ansteigen. Diese Abweichung kann mit dem Fehlen der Kombinationskante {100}: {210} erklärt werden, deren Auftreten, wie schon mehrfach erwähnt, mit dem Ausscheiden des {310} aus dem {210}-Bereich zusammenfällt.

Das Übergreifen der Kerngebiete (innerster Flächenbereich, der die Doppelellipsen bzw. die Doppelringe liefert) auf größere Winkelabstände zum theoretischen Pol findet durch höhere Ü.S. und dadurch bedingte

Tab. XII. Breite des {210}-Gebietes und Breite der Doppel-ellipse in der Zone [001].

K 1 <sup>1)</sup>		K 2		N 3	
10° 01'	1° 34'	6° 25'	2° 00'	7° 11'	2° 48'
5° 27'	1° 49'	6° 30'	2° 10'	7° 52'	2° 21'
6° 32'	2° 48'	12° 20'	2° 45'	8° 35'	2° 37'
7° 35'	3° 50'	9° 45'	2° 15'	9° 38'	2° 37'
8° 26'	—	9° 40'	2° 50'	7° 26'	2° 36'
6° 47'	3° 03'	9° 35'	1° 55'	8° 02'	2° 59'
9° 40'	2° 18'	6° 50'	2° 10'	6° 57'	2° 48'
5° 12'	3° 27'	10° 35'	1° 50'	7° 07'	2° 26'
7° 28'	2° 41'	8° 57'	2° 17'	7° 51'	2° 39'
P.K. II		P.K. VI		P.K. X	
9° 30'	5° 10'	9° 10'	3° 40'	11° 35'	5° 15'
8° 50'	5° 40'	8° 35'	4° 00'	13° 10'	5° 45'
10° 15'	5° 10'	10° 30'	4° 55'	13° 05'	7° 55'
10° 25'	5° 45'	8° 55'	3° 20'	14° 50'	6° 20'
10° 30'	4° 40'	7° 35'	3° 40'	11° 05'	5° 20'
9° 25'	5° 30'	8° 00'	3° 15'	15° 05'	6° 00'
11° 05'	4° 25'	9° 30'	3° 00'	14° 10'	6° 00'
9° 35'	5° 10'	8° 35'	3° 40'	13° 30'	5° 55'
9° 57'	5° 11'	8° 51'	3° 41'	13° 45'	6° 37'

Tab. XIII. Breite des {111}-Gebietes und Breite der Doppelringe in der Zone [011].

K 1 <sup>2)</sup>		K 2 <sup>2)</sup>		N 3	
5° 27'	5° 27'	5° 50'	4° 00'	11° 22'	3° 50'
nur ein Signal		7° 55'	3° 20'	14° 41'	2° 30'
7° 49'	3° 20'	7° 20'	2° 00'	16° 20'	4° 01'
nur ein Signal		—	—	17° 52'	4° 16'
6° 38'	4° 24'	7° 02'	3° 07'	15° 04'	3° 39'
P.K. II		P.K. VI		P.K. X	
13° 50'	5° 05'	12° 15'	3° 35'	13° 50'	3° 15'
12° 35'	5° 45'	10° 55'	4° 20'	20° 00'	3° 25'
13° 25'	5° 25'	10° 40'	4° 35'	18° 00'	3° 15'
14° 50'	6° 20'	15° 15'	4° 20'	18° 55'	3° 25'
13° 40'	5° 39'	12° 16'	4° 12'	17° 41'	3° 20'

1) Als Breite der Doppelellipse ist für K 1 die Differenz der dem theoretischen Wert nächstgelegenen vermessenen Signale angegeben, da die Ellipse nicht markiert wurde.

2) Als Breite der Doppelringe ist für K 1 und K 2 die Differenz der dem theoretischen Wert nächstgelegenen vermessenen Signale angegeben, da die Doppelringe nicht markiert wurden.

größere Anlagerungsgeschwindigkeit eine hinreichende Erklärung. Kleine Unterschiede in den Anlagerungsenergien, die bei langsamem Wachstum hinreichen, neben dem Kerngebiet eine abgesonderte Vizinal mit eigenem getrennten Reflex zu entwickeln, werden bei reichem Substanzangebot überdeckt, so daß die Sonderstellung verlorengeht und die Einbeziehung in das Kerngebiet stattfindet.

### III. Das {110}-Gebiet.

Es wurde schon darauf hingewiesen, daß die {110}-Gebiete sowohl an der P.K. II als auch an der P.K. VI einen sehr geschlossenen, flächenhaften Eindruck machen. Zwar ist die Streifung nach der Kante [001] deutlich vorhanden, doch zerreißt diese auf keinen Fall den Zusammenhang, so daß dieses Gebiet nicht wie sonst als ein Nebeneinander von ungleich langen Rippen beschrieben werden kann. Auch ist die Grenze gegen das Z.G. sehr gleichmäßig und zeigt keine derart tiefen Zacken, wie sie Körper aufweisen, die bei langsamer Luftdurchleitung und ansteigender Ü.S. vom Sättigungspunkt ausgehend gewachsen sind. Neben der höheren Ü.S. ist ein weiterer Umstand, der die flächigere Ausbildung des {110}-Gebietes der P.K. II und P.K. VI gegenüber früheren W.K. verständlich macht, darin zu sehen, daß diese beiden P.K. ihre Substanz etwa zehn- bzw. sechsmal schneller aufgenommen haben. Nach der Auffassung von I. N. Stranski (6) muß die Anlagerung an den energetisch günstigsten Stellen für das {110} zu einer Vergrößerung der Rippung führen, was bei verschiedenen Versuchen mehrfach bestätigt werden konnte. Es ist einleuchtend, daß bei langsamem Wachstum die in der Grenzschicht vorhandenen Ionen oder Ionenpaare am ehesten die Möglichkeit haben, sich an den günstigsten Plätzen anzulagern, während ein rascher Anlagerungsprozeß die Wirksamkeit solch feiner Energieunterschiede abschwächt oder ganz verwischt.

Aus der goniometrischen Vermessung ergibt sich für das {110}-Gebiet im wesentlichen ein Aufbau aus vier Pyramiden verschiedener Neigung mit einem Rechteck als Grundfläche. Die grundsätzliche Viererteilung tritt auch in allen photographischen Aufnahmen deutlich hervor. Nur bei Einstellung der theoretischen {110}-Lage wird die Feinstruktur völlig überstrahlt. Die Fig. 15 bis 19 entstammen einer [001]-Zone der P.K. VI und zeigen in gleicher Reihenfolge in Reflexion die {740}-, {750}-, {540}-, {980}- und in Fig. 19 die theoretische {110}-Lage. In der [011]-Zone sind die Fig. 20 bis 23 aufgenommen und haben als Reflexionseinstellungen die Gebiete des {20.20.3}, {12.12.1}, {20.20.1} und die theoretische {110}-Lage. Die hier abgebildeten Aufnahmen beweisen,



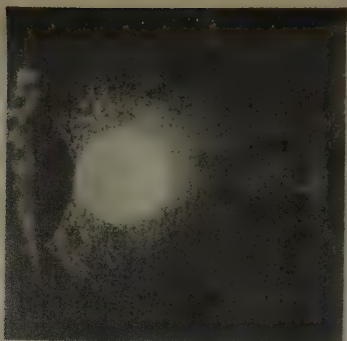


Fig. 15.

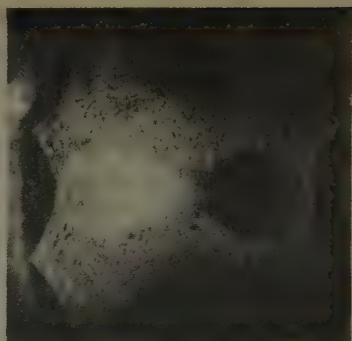


Fig. 16.

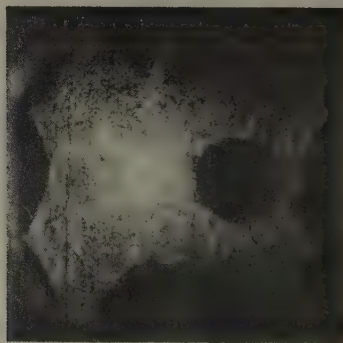


Fig. 17.

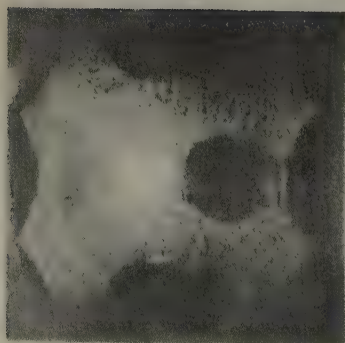


Fig. 18.

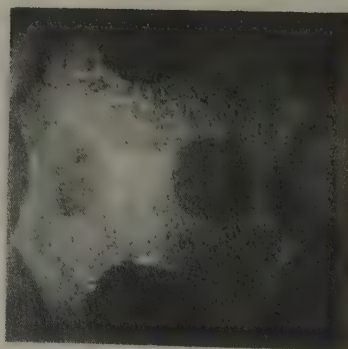


Fig. 19.

Fig. 15 bis 19. Vizinalen des  $\{110\}$ -Bereiches in der Zone  $[001]$  (vgl. S. 344).

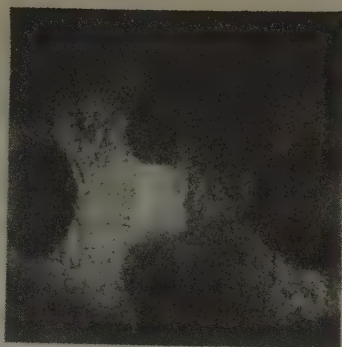
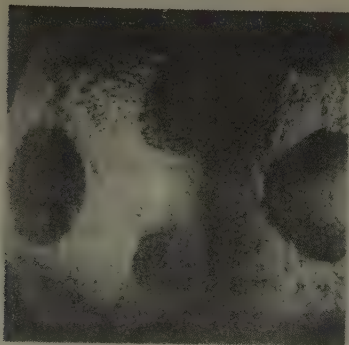


Fig. 21

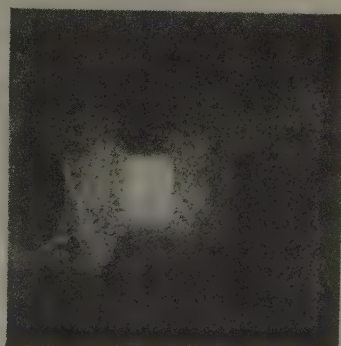
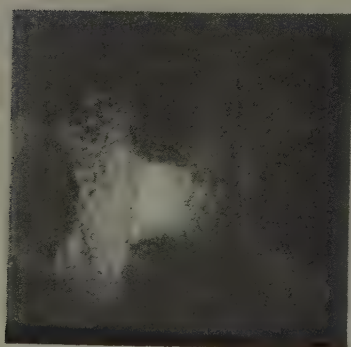


Fig. 22.

Fig. 23.

Fig. 20—23. Vizinalen des  $\{110\}$ -Bereiches in der Zone  $[110]$  (vgl. S. 344).

daß durch hohe  $\ddot{U}.S.$  und große Anlagerungsgeschwindigkeit das  $\{110\}$  zu einer flächenhaften Ausbildung gezwungen werden kann, wobei allerdings eine Auswirkung der feineren Energieunterschiede unterdrückt wird.

### Zusammenfassung der Ergebnisse.

Die goniometrische Vermessung von drei P.K., die die Rest- $\ddot{U}.S.$  eines Würfels in Höhe von 0,15% verzehrt haben, brachte über die morphologische Ausbildung der Flächen bei hoher  $\ddot{U}.S.$  folgende Ergebnisse.

1. Die Feinausbildung der Flächengebiete von *NaCl*-Wachstumskörpern des Typus I, wie sie H. Nitschmann (3) bereits für geringe  $\ddot{U}.S.$  beschrieben hat, erweist sich auch bei wesentlich höherer  $\ddot{U}.S.$  als persistent.

2. Die Beeinflussung der Winkelbreite der Flächenbereiche und der Neigung der Vizinalen durch die Ü.S. ist für vollständige und unvollständige Flächen verschieden. Für die vollständige {100}-Fläche ergibt sich mit steigender Ü.S. eine Verkleinerung der Winkelbreite und ein Flacherwerden der Vizinalen. Die unvollständigen Flächen, wie {210} und {111}, lassen eine wesentliche Veränderung ihrer Breitenausdehnung und der Vizinalenneigungen nicht erkennen.

3. Die Breite der Doppelellipsen des {210}-Bereiches und der Doppelringe des {111}-Gebietes steigt mit der Ü.S. an. Dies beruht darauf, daß die Doppelellipsen bzw. die Doppelringe noch Lagen mitumfassen, die sonst als abgesonderte Vizinalen vermeßbar sind, da die durch höhere Ü.S. erzwungene größere Anlagerungsgeschwindigkeit eine Verwischung der Energieunterschiede der Anlagerungsstellen bewirkt.

4. Das {110}-Gebiet kann aus dem gleichen Grunde durch hohe Ü.S. und große Anlagerungsgeschwindigkeit zu einer flächenhaften Ausbildung gezwungen werden.

#### Literatur.

1. H. A. Miers, Untersuchung über die Variation der an Kristallen beobachteten Winkel, speziell von Kalium- und Ammoniumalaun. Z. Kristallogr. **39** (1904) 220—278.
2. K. Spangenberg, Beiträge zur Erkenntnis des Kristallwachstums. N. Jb. Mineral. A Beilagebd. **57** (1928) 1197—1302 (Festschrift für O. Mügge).
3. H. Nitschmann, Die Morphologie der Anfangsstadien beim Wachstum von Steinsalz kugeln. Dissertation Breslau 1939.
4. C. Pulfrich, Ein- und zweikreisiges Kristallgoniometer mit Einrichtungen für die Untersuchung kleiner und mangelhafter Kristallflächen. Z. f. Instrumentenkunde **40** (1920) 212.
5. W. Kossel, Existenzbereiche von Aufbau- und Abbauvorgängen auf der Kristallkugel. Ann. Physik **33** (1938) 651—660.
6. I. N. Stranski, Wachstum und Auflösen der Kristalle vom *NaCl*-Typ. Z. physik. Chem. (B) **17** (1932) 127—154.
7. K. Spangenberg, Neue Versuche zum Kristallwachstum von *NaCl*. Z. Kristallogr. **100** (1938) 82—85.
8. A. Neuhaus, Messungen von geometrischen Verschiebungsgeschwindigkeiten am *NaCl* und deren Abhängigkeit von Begrenzungsart, Konzentration und Lösungsgeossen. Z. Kristallogr. **68** (1928) 15—81.

Breslau, Mineralogisch-Petrographisches Institut der Universität  
und der Techn. Hochschule.

Im September 1939.

Eingegangen am 10. November 1939.

## Kürzere Originalmitteilungen und Notizen.

### Unwirksamer Übersättigungsbereich und angebliche Abhängigkeit der Sättigungskonzentration vom Realkristallbau des Bodenkörpers.

Von K. Spangenberg, Breslau.

D. Balarew und N. Kolarow haben zur Prüfung einer von D. Balarew aufgestellten Theorie über den »Bau der Realkristallsysteme« Versuche unternommen, über die sie in ihren beiden Mitteilungen »Über das Kristallwachstum I und II« (1, 2) berichtet haben. Sie bestimmen die Löslichkeit von Gipskristallen einmal, wenn sie in einer mit diesen als Bodenkörper nahezu im Gleichgewicht befindlichen wässerigen Lösung von  $\text{CaSO}_4$  durch Temperatursenkung Wachstum erzwungen hatten (»von oben« in ihrer Ausdrucksweise) und zweitens, wenn in analoger Weise durch Temperatursteigerung Anlösung des Bodenkörpers erreicht worden war (»von unten«). Wurden bei diesen Versuchen nur »der alte Gipskristall« oder »genügend alte Kristalle« verwendet, so wurde bei Bestimmung von unten und von oben die Löslichkeit verschieden groß gefunden. D. Balarew und N. Kolarow berichten als ihr Ergebnis (2) (S. 159), »daß bei 23° der maximale Unterschied zwischen der Löslichkeit des Gipskristalles bzw. der Gipskristalle von unten und von oben bei unseren Versuchen etwa 2% des  $\text{CaSO}_4$ -Gehaltes der Lösung ausmachen konnte«. Der untere Wert bei Bestimmung von unten (Anlösung) beträgt 0,2082 g  $\text{CaSO}_4$  in 100 g Lösung und der obere Wert bei Bestimmung von oben (Wachstum) 0,2106 g [vgl. Tab. I in (1) S. 169]. Waren aber bei derartigen Bestimmungen »frische Kristalle« vorhanden, so ergab sich, »daß für das heterogene System vom Typus (1) tatsächlich bei ein und derselben Temperatur die Löslichkeit der genügend frischen Kristallsysteme »von unten und von oben« miteinander zusammenfallen« [(1) S. 170]. Der gemeinsame Wert entspricht fast vollständig dem oberen Wert der alten Kristalle und ist zu 0,2104 g angegeben [Tab. I in (1) S. 169].

Im Verlauf unserer letzten Untersuchungen über das Kristallwachstum wurde für verschiedene Wachstumsstadien von  $\text{NaCl}$  die Gleichgewichtseinstellung mit einer sehr genau temperaturkonstant gehaltenen wässerigen Lösung ermittelt (3). Es ergab sich hierbei, daß bei 31,20° C für den Endkörper des Wachstums aus reiner wässriger Lösung, den Würfel, ein unwirksamer Übersättigungsbereich (Ü.S.-Bereich) existiert, der vom Sättigungspunkt bis zur Ü.S. von 0,0455% reicht. Bis zu diesem Übersättigungsbetrage ist ein unverletzter reiner Würfel von  $\text{NaCl}$  nicht in der Lage, weiter zu wachsen und damit die Übersättigung aufzuzehren. Würde man also gemäß der Arbeitsweise von D. Balarew und N. Kolarow eine genau gesättigte Lösung, in der sich ein  $\text{NaCl}$ -Würfel befindet, durch Temperaturerhöhung untersättigen und dann bei konstanter höherer Temperatur die Einstellung des Gleichgewichtes abwarten, so würde man eine Konzentration der Lösung finden, die der bisher bekannten Sättigungskonzentration entspricht, also z. B. bei 31,2° C 26,57 g  $\text{NaCl}$  auf 100 g Lösung. Würde man



dagegen in einem zweiten Versuch durch Temperaturerniedrigung eine übersättigte Lösung herstellen, so würde in scheinbarem Gleichgewicht mit genügend großen unverletzten  $\text{NaCl}$ -Würfeln bei  $31,2^\circ \text{C}$  eine Ü.S. bis zum Betrage von  $0,0455\%$  bestimmt werden können, d. h. in  $100 \text{ g}$  Lösung befänden sich dann  $26,57 \text{ g} + 42,1 \text{ mg NaCl}$ . Weiterhin fanden wir jedoch, daß Wachstumskörper, die nicht die Begrenzung des Endkörpers haben, und zwar besonders solche, die durch Vizinalenbildung oder durch künstliche Verletzungen (wie z. B. bei angeschliffenen Kugeln) irrationale Oberflächenanteile besitzen, befähigt sind, stets mit der gesättigten Lösung, die  $26,57 \text{ g NaCl}$  in  $100 \text{ g}$  Lösung enthält, ein wahres Gleichgewicht einzustellen.

Unsere Ergebnisse am  $\text{NaCl}$  weisen also mit den Befunden von D. Balarew und N. Kolarow am Gips eine offensichtliche Analogie auf. Wir müssen aber die Notwendigkeit der hierauf zu gründenden Annahme einer verschiedenen »Löslichkeit« verneinen. Denn man muß beachten, daß im Falle des Wachstums ein ausgeheilter Endkörper vorliegt, und zwar bei Balarew und Kolarow »der alte regenerierte Gipskristall« und in unseren Versuchen der vizinalenfreie Würfel. Dagegen tritt bei Anlösung ganz allgemein Verrundung der Kanten und Ecken ein, d. h. es treten neue Oberflächenanteile auf, die irrationalen Flächenlagen entsprechen. Daraus ersieht man aber, daß die Annahme verschiedener Löslichkeit der »alten« Gipskristalle von D. Balarew und N. Kolarow bei Bestimmung von unten und von oben gleichbedeutend sein würde mit der Behauptung, daß die Löslichkeit abhängig von der Flächenlage sei.

Gegen diese Anschauung hat schon J. J. P. Valetton (4) unter zutreffender Begründung Stellung genommen. Späterhin haben Befunde von A. Neuhaus (5) (S. 1226 ff.) ebenfalls eindeutig dagegen gesprochen. Aber auch auf Grund unserer letzten Versuche an  $\text{NaCl}$ -Würfeln muß diese Ansicht zurückgewiesen werden. Entspräche nämlich die für den Würfel gefundene obere Grenze des unwirksamen Ü.S.-Bereiches seiner Sättigungskonzentration, so wären z. B. alle Lösungen mit einer zwischen dem wahren Sättigungspunkt und dieser oberen Grenze gelegenen Konzentration für den Würfel untersättigt. Diese Erwartung trifft aber keineswegs zu. Denn es zeigen die eingehängten Würfel bei unseren Versuchen in diesem Ü.S.-Gebiet entweder gar keine oder eine sehr geringe Zunahme [vgl. (3a) Tab. V], jedenfalls niemals eine Abnahme. Andererseits ist der Würfel aber gerade für Untersättigungseinwirkung sehr empfindlich, wie ebenfalls gezeigt werden konnte [(3a) Abschn. IIa]. Wir haben daher guten Grund für die Deutung unserer experimentellen Befunde durch die Annahme eines »unwirksamen Ü.S.-Bereiches« gehabt. Diese Folgerung befindet sich außerdem mit den bekannten Anschauungen über das Kristallwachstum von W. Kossel, I. N. Stranski und M. Volmer in Übereinstimmung. Danach ist zum Wachstum des  $\text{NaCl}$ -Würfels, der in der Stranskischen Ausdrucksweise von »vollständigen« Flächen begrenzt ist, eine zwar kleine aber endliche Mindest-Ü.S. notwendig. Unterhalb dieses Schwellenwertes liegt dann der von uns bestimmte »unwirksame Ü.S.-Bereich«.

Von dem vorstehend dargelegten Standpunkte aus ergibt sich für die Versuche von D. Balarew und N. Kolarow mit dem alten regenerierten Gipskristall [Vers. 6 der Tab. I in (1) (S. 169) und dessen Wiederholung in (2)]

folgende Deutung. Beim Ansetzen des Wiederholungsversuches werden durch das Begießen mit neuem Wasser die Kanten und Ecken des Kristalles verrundet. Dadurch werden irrationale Flächenlagen gebildet, die sich durch große Anlagerungsgeschwindigkeiten auszeichnen. Diesem Stadium entsprechen in unseren Versuchen die Probekugeln, die zur Erreichung und Definition des Sättigungspunktes stets eingehängt werden. Analog dazu sei die zu diesem verrundeten Gipskristall gefundene Löslichkeit als die Löslichkeit des Gipses schlechthin bezeichnet und die dazugehörige Konzentration als Sättigungskonzentration. Diese stimmt bei den entsprechenden Versuchen von Balarew und Kolarow mit den in der Literatur angegebenen Werten auch vollkommen überein. Wird nun durch Temperatursenkung Substanz abscheidbar und der Kristall zum Wachstum gezwungen, so werden die verrundeten Kanten und Ecken sehr schnell ausheilen, und es wird dann ein Endkörper des Wachstums vorliegen. Für diesen Endkörper wird nun ein höherer Wert der Löslichkeit als für den Sättigungspunkt bestimmt, d. h. er befindet sich in Wirklichkeit mit einer übersättigten Lösung im Gleichgewicht. Dieser Befund entspricht vollständig unseren Beobachtungen am Endkörper des Wachstums von  $\text{NaCl}$ , dem Würfel. In unserer Ausdrucksweise würde dies bedeuten, daß hiermit lediglich der »unwirksame Ü.S.-Bereich« für den bei den vorliegenden Versuchsbedingungen gebildeten Endkörper des Wachstums von Gips bestimmt worden ist.

Weiterhin müssen nun aber auch noch die Versuche von D. Balarew und N. Kolarow mit »frischen Kristallen« [Vers. 2, 3 und 4 der Tab. I in (1) (S. 169)] besprochen werden. Die frischen Kristalle wurden durch schnelle Temperatursenkung (in einigen Stunden) erhalten. Der gemeinsame Wert für ihre Löslichkeit bei Bestimmung »von unten« und »von oben« entspricht der Konzentration »von oben« für alle Kristalle, d. h. in unserer Ausdrucksweise also der oberen Grenze des unwirksamen Ü.S.-Bereiches. Dies erscheint zunächst merkwürdig. Zwar ist für den Fall des Wachstums die beobachtete Gleichheit des unwirksamen Ü.S.-Bereiches für frische wie für alte Kristalle durchaus verständlich, denn auch die frischen Kristallkörper weisen die Flächenlagen des Endkörpers des Wachstums auf. Der Betrag des unwirksamen Ü.S.-Bereiches ist aber nur davon, daß Endkörper des Wachstums vorliegen, also von der Flächenlage allein abhängig, so daß ein Einfluß von frisch oder alt (im Sinne der Arbeiten von D. Balarew und N. Kolarow) nicht bestehen kann. Es bleibt hiernach aber noch zu klären, wieso auch im Falle der Anlösung der gleiche hohe Wert erreicht werden konnte. Aus der Bemerkung zur Tab. I (1) (S. 169) ist zu entnehmen, daß für die hierher gehörenden Versuche 2 und 3 die Ü.S. zu Versuchsbeginn genau so groß ist, wie die nach dem Versuch bestimmte. Beachtet man hierzu, daß einerseits wässrige Lösungen von  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  sehr zur Bildung von haltbarer »metastabiler« Ü.S. neigen, und daß andererseits bei erzwungener spontaner Keimbildung die ausfallenden Kriställchen in der Regel so kleine Dimensionen aufweisen, daß sie eine vergrößerte Löslichkeit zeigen können, so wird dieser merkwürdige Befund auch dann erklärlich, wenn man nicht für möglich hält, daß infolge Unachtsamkeit beim Abpipettieren der zur quantitativen Bestimmung (durch Abdampfen) entnommenen Lösungsmenge derartige, fast submikroskopisch kleine Keime mit der Lösung ent-

nommen worden sind. Während der Senkung der Temperatur in kurzer Zeit (10 Stunden in Vers. 3) wird wohl nur ein Teil der abscheidbaren Substanz auskristallisiert sein, und zwar so feinkörnig, daß vergrößerte Löslichkeit bestehen blieb. Bei dem nachfolgenden schnellen Temperaturanstieg ist anzunehmen, daß die gesamte abgeschiedene feinkörnige Substanzmenge wieder aufgelöst und somit der Ausgangswert der Ü.S. erreicht worden ist. Da diese Möglichkeiten von D. Balarew und N. Kolarow nicht erörtert und ausgeschlossen werden, können diese Versuche jedenfalls nicht als Beweis dafür gelten, daß die Löslichkeit von frischen Kristallsystemen in der von D. Balarew gewählten Bezeichnung »von unten und von oben« zusammenfallen.

Im Rahmen dieser nur auf die Versuchsergebnisse bezüglichen Ausführungen bestand im übrigen keine Veranlassung zu der von D. Balarew vertretenen Theorie des »Verwachungskonglomeratbaues der Real-kristallsysteme« Stellung zu nehmen.

#### Literatur.

1. D. Balarew und N. Kolarow, Über das Kristallwachstum I. Z. Kristallogr. **100** (1938) 467—470.
2. D. Balarew und N. Kolarow, Über das Kristallwachstum II. Z. Kristallogr. **101** (1939) 456—460.
3. K. Spangenberg, Zur Persistenz der Feinausbildung der Flächen von *NaCl*-Wachstumskörpern.
  - a) I. Mitteilung: G. Nitschmann, Substanzanlagerung und Übersättigung bei verschiedenen Stadien von *NaCl*-Wachstumskörpern. Z. Kristallogr. **102** (1939) 285.
  - b) II. Mitteilung: K. Spangenberg und G. Nitschmann, Die morphologische Entwicklung der Flächen von *NaCl*-Wachstumskörpern des Typus I bei hoher Übersättigung. Z. Kristallogr. **102** (1939) 309.
4. J. J. P. Valetton, Kristallform und Löslichkeit. Ber. über die Verhandl. d. kgl. Sächs. Ges. d. Wiss. zu Leipzig **67/68** (1915/16) 1—59.
5. K. Spangenberg, Beiträge zur Erkenntnis des Kristallwachstums. Neues Jb. Mineral., Geol., Paläont. Bd. **57**, Abt. A (1928) 1197—1302.

Breslau, im September 1939.

Mineralogisch-petrographisches Institut der Universität und der  
Technischen Hochschule.

Eingegangen am 10. Nov. 1939.

---



## Bücherbesprechungen.

R. Becker und W. Döring, *Ferromagnetismus*. Verlag Julius Springer, Berlin 1939. VII und 440 Seiten mit 319 Abb. Format 4°. Preis geb. 42.60 RM.

Das Buch gliedert sich in VI Hauptkapitel und 31 fortlaufend nummerierte Unterabschnitte. I und II behandeln die Grundlagen der magnetischen Erscheinungen und die allgemeine Theorie des Ferromagnetismus. Hierin ist der Vergleich des Ferromagnetismus bis zum Curie-Punkt mit einer Art Entmischung in die zwei Spinsorten von Interesse. III behandelt, ausgehend von der spontanen Magnetisierung, Vorgänge bei der Magnetisierung in programmatischer Form. Die Zusammenhänge zwischen Spannung, Magnetostriktion und Magnetisierungsrichtung werden hier, in Kapitel IV (Begleiterscheinungen der Magnetisierung) sowie in Kapitel V (Der Einfluß der verborgenen magnetischen Vorgänge auf das mechanische Verhalten) hervorgehoben, so daß diese viel Neues bringenden Abschnitte dem Buch einen besonderen Charakter verleihen. Es gilt ja durchaus, was die Verfasser im Vorwort schreiben: »Der Wert vieler experimenteller Forschungsarbeiten leidet unter der Tatsache, daß nur Einzelbeobachtungen an einem mehr oder weniger zufällig gewählten Material mitgeteilt werden. Die vornehmste Aufgabe dieses Buches erblicken wir darin, die Forscher zu einer Vervollständigung ihrer Untersuchungen durch Messung derjenigen Größen anzuregen, welche für eine theoretische Deutung erforderlich sind, und damit ihre Arbeit für ein wahres Verständnis der magnetischen Vorgänge fruchtbar zu machen, sei es im Sinne einer Bestätigung oder auch Widerlegung der hier entwickelten Anschauungen.« — Das VI. Kapitel schließlich behandelt an Hand ausgewählter Beispiele die ferromagnetischen Werkstoffe und ihre Verwendung.

Als Ganzes bietet diese Darstellung über ein der Theorie nur notdürftig erschlossenes Gebiet viele Anregungen. Sie faßt wohl den Großteil dessen zusammen, was zur Zeit wenigstens eine qualitative Deutung zuläßt.

P. Niggli.

L. Pauling, *The Nature of the Chemical Bond and the Structure of Molecules and Crystals*. (The George Fisher Baker non-resident Lectureship in Chemistry at Cornell University). Cornell University Press, Ithaca, New York, 1939. XIV, 429 pag. mit Textfiguren). Price \$ 4.50.

Obgleich dieses Werk eines führenden Kristallchemikers sich bei der Deutung der Erscheinungen der chemischen Bindung auf quantenmechanische Überlegungen stützt, ist es leicht verständlich und frei von größeren mathematischen Exkursen. Es stellt die Kristallchemie als Teil der Stereochemie dar und beweist in seiner ganzen Anlage die Wichtigkeit der Ergebnisse kristallstruktureller Forschungen für die Chemie. Ganz besonders hervorgehoben wird die Bedeutung der Resonanzenergie, die einen zwischen den Einzelzuständen alternierenden Zustand zu stabilisieren vermag. Auch die Energie der Elektronenpaarbindung wird in der Hauptsache als Resonanzenergie beschrieben, entsprechend dem Austausch zweier Elektronen zweier atomaren Elektronenverteilungen. So erfährt die Slater-Pauling-Methode



zur Deutung der chemischen Bindungen hier eine erste, auf die Bedürfnisse des Chemikers zugeschnittene, zusammenfassende Darstellung.

Ein weiterer wichtiger Abschnitt ist der sogenannten »Wasserstoffbindung« gewidmet. Durchwegs wird versucht, von der Theorie ausgehend ein größeres Beobachtungsmaterial im Zusammenhang darzustellen. Vielleicht hat dieses Vorgehen zur Folge, daß einfache geometrische Gesetzmäßigkeiten allzusehr mit speziellen theoretischen Vorstellungen verknüpft werden, die Methode der Beschreibung der Lagerung der Atome im Raum nicht als eine Aufgabe für sich betrachtet wird, der zusammenfassende Deutungen erst zu folgen haben. Da eine vollständige quantenmechanische Berechnung der verschiedenen Konfigurationen zur Zeit noch unmöglich ist, kann dies zu einzelnen Unklarheiten führen. Geometrische Aussagen und Konstruktionen werden bald als gegeben vorausgesetzt, bald als Folgen theoretischer Prinzipien dargestellt.

Allein die Arbeiten L. Paulings über die chemische Bindung sind für das Gesamtproblem so wichtig, daß man diese, sich eigentlich aus verschiedenen Vorlesungen zusammensetzende Übersichtsschau freudig begrüßt, auch wenn ihr eine strenge Systematik fehlt. Da jeder Chemiker und Kristallograph das Buch seiner Bibliothek einverleiben wird, sei nur noch kurz in Form einer freien Übersetzung der Kapitelüberschriften eine kleine Inhaltsangabe versucht:

- I. Kapitel. Resonanz und chemische Bindung.
  - II. Kapitel. Der teilweise Ionencharakter der kovalenten Bindung und die relative Elektronegativität der Atome.
  - III. Kapitel. Die gerichtete kovalente Bindung. Bindekraft und Winkel zwischen den Bindungsrichtungen. Die magnetischen Kriterien für den Bindungstypus.
  - IV. Kapitel. Die Resonanz der Moleküle zwischen verschiedenen Valenzbindungsstrukturen.
  - V. Kapitel. Atomabstände und ihre Beziehung zu Molekular- und Kristallstruktur.
  - VI. Kapitel. Beispiele von Resonanz in Molekülen.
  - VII. Kapitel. Die Struktur der Moleküle und komplexen Ionen mit teilweisem Doppelbindungscharakter.
  - VIII. Kapitel. Die ein- und drei-Elektronenbindung.
  - IX. Kapitel. Die Wasserstoffbindung.
  - X. Kapitel. Ionengröße und Struktur heteropolarer Kristalle.
  - XI. Kapitel. Die metallische Bindung.
  - XII. Kapitel. Zusammenfassung über die Resonanz und ihre Bedeutung für die Chemie.
- P. Niggli.

T. F. W. Barth, C. W. Correns, P. Eskola, **Die Entstehung der Gesteine.** Ein Lehrbuch der Petrogenese. Herausgegeben von C. W. Correns. Julius Springer, Berlin 1939. VIII, 422 Seiten mit 240 Abb. Format 8°. Preis geb. 33.— RM.

In diesem schönen Werk internationaler wissenschaftlicher Zusammenarbeit wird jedem der drei Verfasser eine Hauptgesteinsklasse zugeteilt. Barth behandelt die Eruptivgesteine, Correns die Sedimente und

Eskola die metamorphen Gesteine. Der Titel des Buches läßt klar erkennen, daß kein Lehrbuch der Gesteinskunde geplant war, sondern ein lebendiger Bericht dreier Forscher über die Probleme der Gesteinsbildung. Das hat auf einem Gebiet, in welchem die Systematik stets eine wesentliche Rolle spielen wird, weil zunächst einmal die Mannigfaltigkeit erkannt und beschrieben werden muß, große Vorteile, — vielleicht auch gewisse Nachteile. Der Vorteil besteht darin, daß, unbeschwert von einem systematisch beschreibenden Teil, sofort an die Fragen der Gesteinsbildung herangetreten werden kann, an Kapitel, die sonst oft zu kurz kommen. Es gestattet, Einzelfragen herauszugreifen und eingehender zu behandeln, andere noch wenig abgeklärte Probleme auf die Seite zu schieben, weil von vornherein eine gleichmäßige oder gar vollständige Behandlung außer Diskussion steht. Nachteile können entstehen, weil gewisse Erörterungen, die sich beim Zwang der Einordnung gegebener Gesteine nicht umgehen lassen, ausbleiben. Es entsteht dann leicht eine gewisse Vereinfachung der Problemstellung und manche Fragen: »Wie stellt sich der Autor zu dem oder jenem wichtigen Einzelfall« bleiben unbeantwortet. Auch treten an Stelle quantitativ scharfer, jedoch auch inhaltsreicher Begriffe (z. B. Gesteinsbezeichnungen, chemische Variationsfähigkeit innerhalb der Kristallarten, quantitative Charakterisierung von Provinzialtypen) etwas vage oder allzu schematische Bezeichnungen (z. B. »Basalt« kurzweg, Ersatz der komplexen Mineralien durch einfache Standard- oder Normmineralien), die zur weiteren kritischen Diskussion zu unbestimmt bleiben.

Deshalb wird dieses Lehrbuch der Petrogenese für Fachkollegen und Fortgeschrittene eine sehr anregende Lektüre sein, jedoch nur mit einer gewissen Vorsicht dem in der Systematik nicht bereits sattelfesten Anfänger empfohlen werden können. Doch freuen wir uns, daß auch solche Bücher geschrieben werden, Bücher, in denen, wie im Vorwort C. W. Correns treffend sagt, drei Forscher nichts anderes tun wollten als »Rechenschaft geben von dem, was auf ihrem Gebiet erreicht ist und was nach ihrer Meinung zu tun ist«.

Da viele Probleme der Petrogenesis diskutiert werden, ist es ganz selbstverständlich, daß hinsichtlich der Bewertung der einzelnen Phänomene für eine gegebene Gesteinsbildung neben zustimmenden auch abweichende Meinungen zu äußern und zu begründen wären. Allein derartiges gehört nicht in eine Anzeige. Es wird die beste Empfehlung sein, wenn wir abschließend feststellen, daß sich in den nächsten Jahren sicherlich viele Spezialarbeiten mit den Ansichten auseinandersetzen werden, welche die drei bekannten Forscher als die ihrigen in diesem Buche anschaulich zur Darstellung brachten.

P. Niggli.

**Hermann Jung, Der deutsche Boden und seine Gesteins- und Mineral-schätze.** Verlag Gustav Fischer, Jena 1938. IV, 192 Seiten mit 86 Abb. Preis brosch. 7.— RM., geb. 8.50 RM.

Das kleine Werk gibt in allgemein verständlicher Darstellung eine Übersicht der mineralischen Bodenprodukte (inklusive der Ackerböden) Deutschlands. Ein erster Hauptabschnitt behandelt die Gesteine (Kohlen und Erdöl inbegriffen), wie üblich in Erstarrungsgesteine, Schichtgesteine und metamorphe Gesteine eingeteilt. Die Beschreibung der einzelnen Vorkommen

und der praktischen Verwendung ist jeweils eine kurze allgemeine Beschreibung vorausgesetzt, wobei neben der Entstehung auch die Verwitterung behandelt wird. Kartenskizzen erleichtern für jede Gesteinsgruppe getrennt die Übersicht der Vorkommen. Der Abschnitt schließt mit einer knappen Darstellung der geologischen Geschichte. Der zweite Hauptabschnitt ist, in diesem Zusammenhang jedenfalls, neuartig, der Bodenbildung und den Bodentypen gewidmet. Nach einem allgemeinen Abschnitt werden die einzelnen Bodentypen an Hand von Bohrprofilen besprochen, der Begriff der Zustandsstufe erläutert und auf die regionale Verteilung der Bodentypen hingewiesen. Im dritten Hauptabschnitt werden die Erzlagerstätten, nach Inhalt angeordnet, behandelt. Anhangsweise werden Boden und Bodenschätze Österreichs gestreift. — Die Darstellung wird neben den Kartenskizzen durch zahlreiche Zeichnungen und Photos verdeutlicht.

F. de Quervain.

---

## Versuch einer Klassifikation der Sulfide nach strukturellen Gesichtspunkten.

Von Joh.-E. Hiller, Berlin.

In der Gruppe der sauerstofffreien Schwefelmineralien haben wir eines der am wenigsten klar definierten und untersuchten Gebiete der speziellen Mineralogie vor uns. Die Schwefelmineralien wurden bisher eingeteilt:

1. Sulfide      a) der Metalloide (Sulfosäuren)  
                  b) der Metalle (Sulfobasen)
2. Sulfosalze (Verbindungen von 1a und 1b).

Die Auffassung von der Bildung der Gruppe 2 als wirkliche Salze hat dabei den Nachteil, daß es erstens sehr selten salzartige Verbindungen sind, und daß zweitens eine ganze Reihe der zur Bildung herangezogenen Säuren nur hypothetisch sind. Eine allgemein befriedigende Klassifikation der »Sulfosalze« konnte damit nicht gewonnen werden, und auch die in früherer Zeit vielfach unternommenen Versuche, auf Grund dieser Sulfosalzvorstellung durch Bildung einer Konstitutionsformel Aufschluß über die chemischen Verhältnisse innerhalb der Moleküle zu erhalten, führten nicht zum Ziel.

Seit Berzelius hat sich die Mineralogie daran gewöhnt, ihren Stoff nach einem chemischen System anzuordnen, und hat damit eine gute Gliederung und übersichtliche Anordnung der Mineralien erzielt. Dennoch ist man in neuerer Zeit — zuerst bei den Silikaten und zum Teil auch bei den Phosphaten<sup>1)</sup> — dazu übergegangen, innerhalb der großen chemischen Gruppen strukturelle Prinzipien zur Untereinteilung zu verwenden. Diesen Weg versucht der Verfasser auch für die Sulfide zu beschreiten und nimmt dabei die strukturelle Anordnung der Schwefelatome zu den Metallatomen als Grundlage. Obgleich uns die Struktur einer großen Anzahl dieser Mineralien noch nicht bekannt ist und auch bei den großen Schwierigkeiten, die gerade diese Mineralgruppe der röntgenographischen Strukturanalyse entgegenstellt, noch auf längere Zeit empfindliche Lücken bleiben werden, kann man doch schon heute eine Möglichkeit der Klassifikation erkennen, und auch W. Hofmann (34) 178f. macht darauf aufmerksam, daß man die Sulfosalze nach strukturellen und morphologischen Gesichtspunkten einteilen könne, und führt das auch bei einigen Mineralien der Antimonlanzgruppe durch.

1) Vgl. H. Strunz u. J. Schroeter, Z. Kristallogr. 102 (1939) 71.



### 1. Die Formeln der Sulfide.

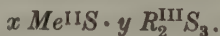
Wie aus der folgenden Übersicht hervorgeht, lassen sich die »Sulfosalze« meist in Strukturgruppen einordnen, die einen Hauptvertreter bei den einfachen Sulfiden besitzen (Zinkblende, Wurtzit, Antimonit, Bleiglanz usw.). Wegen dieser Ähnlichkeit in den Bauprinzipien halte ich es nicht für zweckmäßig, wie bisher scharf zwischen Sulfiden und Sulfosalzen zu unterscheiden. Eine Zweiteilung der sauerstofffreien Schwefelmineralien sollte man jedoch wegen der besseren Übersichtlichkeit beibehalten, und ich würde vorschlagen, in Einfachsulfide und Doppelsulfide zu gliedern. Die Sulfide würden dann eingeteilt in Gruppen, die wie bei folgendem Beispiel untergeteilt würden:

#### Gruppe Wurtzit:

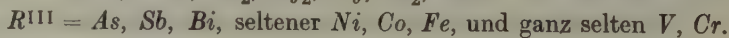
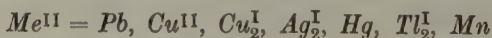
A. Einfachsulfide:	Wurtzit, ( $ZnS$ )	Greenockit, ( $CdS$ )	Magnetkies ( $FeS$ )
B. Doppelsulfide:	Cubanit, ( $CuFe_2S_3$ )	Sternbergit, ( $AgFe_2S_3$ )	Enargit ( $Cu_3AsS_4$ )

Bei dieser Koordinierung der Einfach- und Doppelsulfide unter einer gemeinsamen Strukturgruppe ist eine Definition des Begriffes »Sulfosalz« überflüssig geworden. Die Bedingung Gruners (21), daß bei Sulfosalzen zwei strukturell ungleichwertige Lagen für zwei Metalle vorhanden sein müssen, ist auch bei den Doppelsulfiden erfüllt, und — wie in seinem Vorschlag — gehört auch der Linneit zu diesen, nicht aber Mineralien wie Crookesit und Stromeyerit. Den Pentlandit, den Gruner (21) mit der Formel  $(Ni, Fe)_3FeS_4$  zu den Sulfosalzen rechnet, möchte ich nach der Strukturbestimmung von Lindquist und Westgren (47) zu den Einfachsulfiden (Gruppe Bleiglanz) rechnen. Die Formel ist nach diesen Autoren  $(Ni, Fe)_9S_8$ ,  $Z = 4$ . Die 36 Metallatome sind dabei statistisch auf eine 4- und eine 32-zählige Punktlage verteilt.

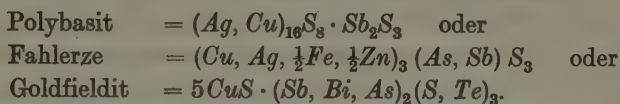
Wie schon der Name sagt, liegt dieser Einteilung nicht mehr der Begriff des Salzes der verschiedenen *As*-, *Sb*-, *Bi*-, *Fe*-Säuren usw. zugrunde, sondern die »Sulfosalze« sind als doppelsalzartige Verbindungen mehrerer Sulfide von Metallen verschiedener Wertigkeit aufgefaßt. Bei weitem die meisten besitzen Formeln des Typus:



Hierbei bedeuten  $x$  und  $y$  ganze Zahlen (im Grenzfall einfacher Sulfide wird die eine 0:  $PbS$ ,  $Cu_2S$ ,  $Sb_2S_3$  usw.);



Bei einigen der früher als »Sulfoferrite« aufgefaßten Mineralien — z. B. Kupferkies — ist dabei  $Fe$  in verschiedenen Wertigkeiten — vielleicht sogar wechselnd — nebeneinander anzunehmen. Ferner kommen bei den komplizierten Sulfosalzen verschiedene  $Me$ -Arten zugleich vor, z. B. Bournonit  $2PbS \cdot Cu_2S \cdot Sb_2S_3$ . In den anderen Fällen können sich in den einzelnen Gliedern die Metalle teilweise ersetzen, so z. B.



Schwefel kann durch  $Se$  und  $Te$  ersetzt werden. Statt des  $R_2^{III}S_3$ -Gliedes tritt beim Germanit, Argyrodit und Canfieldit  $GeS_2$  ein — beim letzteren teilweise ersetzt durch  $SnS_2$  —; beim Teallit und Zinnkies finden wir  $SnS$ , so daß wir hier den Formeltypus  $Me^{II}S \cdot R^{II}S$  haben.

In einigen amerikanischen Arbeiten (75 und 62) sind in letzter Zeit die Verfasser zugunsten der chemischen Analyse davon abgegangen, Idealformeln des oben geschilderten Typus aufzustellen. Auf Grund des Zellvolumens, der Dichte und der Molekularprocente der Analyse berechnen sie den Inhalt der Elementarzelle. Dabei entstehen Formeln wie:  $Pb_{13}Sb_7S_{23}$  für Meneghinit,  $Pb_3Bi_5S_{11}$  für Cannizzarit usw. Wenn auch unsere im allgemeinen angenommenen Idealformeln sehr oft nur annähernd das Analysenergebnis wiedergeben, wie ein Blick in Doelters Handbuch zeigt, so müssen wir dieses doch wohl in Kauf nehmen, da nur recht selten das Analysenmaterial wirklich ganz ohne Beimengungen anderer Sulfide vorliegt. Fast alle älteren Analysen sind ja an Material gemacht, das nicht vorher unter dem Erzmikroskop auf seine Reinheit geprüft wurde<sup>1)</sup>, und nur da, wo wirklich wohl definierte Kristalle vorlagen, können wir damit rechnen, einigermaßen genaue Analysen zu besitzen. Derselbe Grund macht es aber unmöglich, das spezifische Gewicht so genau zu bestimmen, daß man es zur Grundlage der Zellinhaltsberechnung machen darf.

Oft kann man gerade beobachten, daß die Analysen Abweichungen beim Schwefel zeigen. Möglicherweise beruht diese Erscheinung auf der Eigenschaft des Antimons und Arsens, sowohl als Metall, wie in den meisten Doppelsulfiden, als auch an Stelle des Schwefels, wie beim  $FeAsS$ ,  $FeAs_2$  usw. aufzutreten. Es ist daher denkbar, daß ein gewisser geringer Austausch zwischen Schwefel, Arsen und Antimon in nicht

1) Wie die chemisch gefundenen Analysenwerte auf Grund erzmikroskopischer Untersuchung unter Umständen geändert werden müssen, zeigt besonders eindringlich Ramdohr (69) am Falkmanit.

stoechiometrischem Verhältnis auftritt. Bei Überschuß von Schwefel kann man auch an Leerstellen im *Me*-Gerüst des Gitters denken, wie nach F. Laves beim Magnetkies. Nach meinen Erfahrungen an den Bleispißglanzen (29) und am Falkmanit (31) möchte ich doch glauben, daß mit den alten Idealformeln die wirklichen Verhältnisse hinreichend genau getroffen werden. Andererseits darf man aber nicht vergessen, daß auch bei den Einfachsulfiden das Verhältnis Schwefel oder Arsen zu Metall oft nicht einfach und ganzzahlig ist (Magnetkies,  $\alpha$ -Silberglanz, Speiskobalt-Chloanthit). Betrachtet man daneben die Theorie, daß es Fälle gibt, in denen die Metallatome statistisch auf freie Punktlagen höherer Zähligkeit verteilt sind, so muß man annehmen, daß viele dieser Mineralien legierungsartige Verbindungen sind. Auch die verschiedenen Verhältniszahlen, z. B. bei den Kupferarseniden oder Kupfertelluriden, führen zu dieser Ansicht.

## 2. Die Klassifikation der Sulfide.

Bei einer Klassifikation der Sulfide auf struktureller Grundlage müssen wir uns vorerst auf die Mineralien beschränken, deren Struktur wenigstens in großen Zügen bekannt ist. Wir müssen deshalb damit rechnen, daß später bei Kenntnis neuer Strukturen die Zahl der Gruppen noch vermehrt werden muß. Vorläufig treten uns folgende entgegen:

1. Zinkblendegruppe
2. Wurtzitgruppe
3. Bleiglanzgruppe
4. Silberglanzgruppe
5. Antimonglanzgruppe
6. Gruppe der Schichtengitterminerale
7. Pyrit-Markasit-Gruppe
8. Speiskobaltgruppe
9. Linneitgruppe
10. Rotgültigerzgruppe
11. Sulfide ohne Gruppenzugehörigkeit

Anhang: Kristallographisch wenig bekannte Sulfide, Selenide usw.

Die Gruppen 1–6 enthalten Einfach- und Doppelsulfide, 7 und 8 nur Einfach-, 9 und 10 nur Doppelsulfide. Der Begriff der Gruppe gibt die Art der Lage der Metallatome im Verhältnis zu den Schwefelatomen an. Es sind dabei auf Grund von Ähnlichkeiten Strukturen zusammengefaßt, die rein strukturell verschiedene Typen (im Sinne des Strukturberichts) darstellen. So ist z. B. in der Wurtzitgruppe dem

eigentlichen Wurtzittyp  $B_4$  der Rotnickeltyp  $B_8$  angeschlossen, obgleich letzterer kein reines Tetraedergitter darstellt, bei dem jedes Metallatom von 4 Schwefelatomen tetraedrisch umgeben ist. Trotzdem weisen beide Strukturtypen Ähnlichkeiten auf, die uns berechtigen, sie in einer Gruppe zusammenzufassen.

Zur Zinkblendegruppe gehört außer den Mineralien des reinen Zinkblendetypus ( $B_3$ ) noch der Cooperit und bei den Doppelsulfiden Kupferkies und Zinnkies, sowie die Fahlerzgruppe. Dieser ist auch der Colusit zuzurechnen. H. Berman und F. A. Gonyer (7) stellen als Fahlerzformel  $A_{12}B_4S_{13}$  auf. Dabei wird im Falle des Colusit ein Schwefelüberschuß in Leerstellen des Gitters angenommen, so daß dieser die Formel  $Cu_{12}(As, Sn, V, Te, Fe)_4S_{16}$  hat. Bei dieser Gelegenheit weisen die Verfasser auf die Ähnlichkeit mit der Germanitformel hin  $Cu_{12}(Ge, Ga, Fe, Zn)_4(S, As)_{16}$ . Germanit und Sulvanit könnten dann auch als Fahlerze im weiteren Sinne gelten.

Die Bleiglanzgruppe enthält neben dem eigentlichen Bleiglanztyp ( $B_1$  Steinsalz) noch verschiedene Einfach- und Doppelsulfide. Darunter Zinnober, dessen Ähnlichkeit mit dem Bleiglanzgitter bei einer rhomboedrischen Zelle mit  $\alpha = 60^\circ$  besonders deutlich wird. Der Herzenbergit zeigt den Übergang zum Schichtengitter, beim Pentlandit und Bornit liegen die Schwefelatome in der kubisch dichtesten Kugelpackung, die Metallatome teilweise auf bestimmte Punktlagen statistisch verteilt.

Die Silberglanzgruppe umfaßt Mineralien vom Formeltypus  $Me_2^I S$ , die — abgesehen vom Crookesit — 2 Modifikationen besitzen, eine kubische Hochtemperaturmodifikation und eine rhombische bzw. monokline bei Zimmertemperatur. Die  $\alpha$ -Modifikation teilt Rahlfs (68) in zwei Gruppen ein und glaubt, daß  $\alpha$ -Kupferglanz,  $\alpha$ -Berzelianit und  $\alpha$ -Hessit Zinkblende ähnliche Gitter besitzen. Da letzteres jedoch nicht unwidersprochen ist, wird man vorläufig gut tun,  $\alpha$ -Kupferglanz und  $\alpha$ -Silberglanz nicht zu trennen. Von den Doppelsulfiden gehören nur der Argyrodit und der Canfieldit hierher.

Die Antimonglanzgruppe umfaßt bei weitem die meisten Doppelsulfide. Sie alle zeichnen sich durch das Auftreten einer Gitterkonstanten von rund 4 Å aus, die bei den Mineralien mit nadeligem Habitus stets in Richtung der Nadelachse liegt. Mit Rücksicht auf die monoklinen Mineralien, bei denen diese Richtung die *b*-Achse darstellt, müssen auch die rhombischen mit der Nadelrichtung als *b*-Achse aufgestellt werden. Dieses gilt auch für den Antimonglanz selber, an dem W. Hofmann (35) diese Gitterkonstante als durch *S-Sb-S*-Ketten bedingt zeigte. Auch für die Wismut-Doppelsulfide ist dieses beobachtet, bisher



jedoch nicht für Arsen-Doppelsulfide; deswegen warnt W. Hofmann (34, S. 179) vor einer bedingungslosen Verallgemeinerung. Dieselbe Gitterkonstante kann nämlich auch durch Kupfer-Schwefel-Tetraeder oder Blei-Schwefel-Oktaeder bedingt sein. Beim Wolfsbergit (34) ist die Gitterkonstante in der Nadelachse  $3,78 \text{ \AA}$ , das entspricht sowohl der Basiskantenlänge der  $SbS_3$ -Pyramiden als auch der Kantenlänge der  $CuS_4$ -Tetraeder. Die  $PbS_6$ -Oktaederketten der Blei-Doppelsulfide erfordern eine Periode von  $4,18 \text{ \AA}$  (34), und ich konnte an den Bleispießglanzen (29) tatsächlich zeigen, daß die Gitterkonstanten der  $b$ -Achse immer Vielfache von Werten zwischen  $4,1$ – $4,30 \text{ \AA}$  ergaben. Eine genauere Kenntnis von Strukturen dieser Gruppe wird sicher weitere Unterteilungen auf struktureller Grundlage ermöglichen. Vorläufig habe ich die chemische Untergliederung beibehalten. Auffallend ist bei den Bleiverbindungen dieser Gruppe besonders noch die Neigung zu außerordentlich großen Gitterkonstanten und die Bildung von Übergittern (z. B. Skleroklas). Auch scheinen ganzen Reihen dieser Mineralien einheitliche Grundbauprinzipien eigen zu sein, wie den Bleispießglanzen, die zwei bei allen übereinstimmende Gitterkonstanten haben. Die entsprechenden Blei-Arsen-Doppelsulfide bilden eine Mischkristallreihe, die in der Natur auf Glieder, deren Verhältnis  $PbS : As_2S_3$  zwischen  $1,25$  und  $2$  liegt, begrenzt ist. Durch solche gemeinsamen Bauprinzipien ist es auch möglich, daß Mineralien von verschiedenem Verhältnis der beiden Sulfide isotyp oder gar isomorph sind, wie z. B. Geokronit  $5PbS \cdot (Sb, As)_2S_3$  und Jordanit  $4PbS \cdot As_2S_3$ ; beide Mineralien liefern völlig identische Debye-Scherrer-Diagramme und sind wohl gemeinsam so aufzustellen, daß die pseudohexagonale Achse zur monoklinen  $b$ -Achse und  $\beta \sim 60^\circ$  wird<sup>1)</sup>. Nach Ferrari (16) würde auch der Guitermanit  $10PbS \cdot 3Sb_2S_3$  zum Jordanit gehören, die Pulverdiagramme dieser beiden Mineralien zeigen allerdings keinerlei Ähnlichkeit. Bei Mineralien von gleichem Mischungsverhältnis scheint Isotypie eher zwischen Gliedern der  $Sb$ - und  $Bi$ -Reihe möglich zu sein, z. B. Jamesonit  $2PbS \cdot Sb_2S_3$ , Kobellit  $2PbS \cdot (Sb, Bi)_2S_3$  und Cosalit  $2PbS \cdot Bi_2S_3$ .

In der 6. Gruppe sind die Sulfide mit ausgesprochenem Schichtengitter zusammengefaßt. Zum Molybdänglanz läßt sich der Vallerit, das einzige Doppelsulfid, stellen. Bei beiden wechseln Metallschichten mit je zwei in der Art der dichtesten Kugelpackung zu einander verschobenen Schwefelschichten ab.

Die Gruppen 7 und 8 enthalten nur Einzelsulfide. Die Pyrit-Mar-

1) Nähere Ausführungen darüber sollen später gesondert erscheinen.

kasit-Gruppe umfaßt die Gittertypen  $C_2$  (Pyrit),  $F_1$  (Kobaltglanz) und  $C_{18}$  (Markasit). Zur Speiskobaltgruppe gehören nur Speiskobalt und Skutterudit. Sodann folgen als 9 und 10 zwei Gruppen, die nur Doppelsulfide enthalten. Die Linneitgruppe mit Strukturen vom Spinelltyp und die Rotgültigerzgruppe mit Pyrargyrit und Proustit, die nach C. Hocart (33) Ähnlichkeit mit dem Calcitgitter haben.

#### 1. Zinkblendegruppe

##### A. Einfach sulfide

Zinkblende (26)	$ZnS$	$Td$	$a_w = 5,39 \text{ \AA}$ $Z = 4$
Metacinnabarit (26)	$HgS$	$Td$	$a_w = 5,48 \text{ \AA}$ $Z = 4$
Tiemannit (26)	$HgSe$	$Td$	$a_w = 6,07 \text{ \AA}$ $Z = 4$
Coloradoit (26)	$HgTe$	$Td$	$a_w = 6,44 \text{ \AA}$ $Z = 4$
Guadalcazarit (26)	$(Hg, Zn)(S, Se)$	$Td$	$a_w = 5,78 \text{ \AA}$ $Z = 4$
Onofrit (26)	$Hg(S, Se)$	$Td$	$a_w = 5,90 \text{ \AA}$ $Z = 4$
Cooperit (5)	$PtS$	$D_{4h}^9$	$a = 4,91 \text{ \AA}$ $c = 6,10 \text{ \AA}$ $c/a = 1,242$ $Z = 4$
Braggit (5)	$(Pt, Pd, Ni)S$	$C_{4h}^2$	$a = 6,37 \text{ \AA}$ $c = 6,58 \text{ \AA}$ $c/a = 1,033$ $Z = 8$

(Für Cooperit und Braggit ist die Gruppenzugehörigkeit fraglich)

##### B. Doppelsulfide

Kupferkies (63)	$CuFeS_2$	tetr. $D_{2d}^{12}$	$a = 5,24 \text{ \AA}$ $c = 10,30 \text{ \AA}$ $c/a = 1,915$ $Z = 4$ } iso-
Zinnkies (8)	$Cu_2FeSnS_4$	tetr. $D_{2d}^{11}$	$a = 5,46 \text{ \AA}$ } typ $c = 10,72 \text{ \AA}$ $c/a = 1,882$ $Z = 2$
Fahlerz (50)	$R_3SbS_3$	meist $+\frac{1}{2}R_2S$	$T_d^3$ $a = 10,49 - 10,55 \text{ \AA}$ $Z = 8$

Tetraedrit	$Cu_3SbS_3$		$a = 10,32 \text{ \AA}$
Tennantit	$Cu_3AsS_3$		$a = 10,19 \text{ \AA}$
Freibergit	$CuAg$ — Fahlerz		
Schwazit	$Hg$ — Fahlerz		
Annivit	$Bi$ — Fahlerz		
Binnit (6)	$As$ — Fahlerz		$a = 10,19 \text{ \AA}$
Colusit (7)	$Sn$ — Fahlerz		$a = 10,60 \text{ \AA}$
Germanit (42)	$Cu_6FeGeS_8$	kub. $T^1$	$a = 5,29 \text{ \AA}$
		od. $T^1_a$	$Z = 1$
		od. $O^5_h$	
Sulvanit (64)	$Cu_3VS_4$	kub. $T^1_a$	$a = 5,37 \text{ \AA}$
			$Z = 1$

## 2. Wurtzitgruppe

## A. Einfachsulfide

## I. Wurtzittyp

Wurtzit (3)	$ZnS$	$C^4_{6v}$	$a = 3,84 \text{ \AA}$ $c = 6,28 \text{ \AA } c/a = 1,636$ $Z = 2$
Erythrozinke	$(Zn, Mn)S$		
Greenockit	$CdS$		$a = 4,14 \text{ \AA}$ $c = 6,72 \text{ \AA } c/a = 1,622$ $Z = 2$
Magnetkies (22)	$FeS$		$a = 5,946 \text{ \AA}$ $c = 11,720 \text{ \AA } c/a = 1,971$ $Z = 12$
	Unterzelle		$a = 3,43 \text{ \AA}$ $c = 5,86 \text{ \AA } c/a = 1,707$

## II. Rotnickelkiestyp

Rotnickelkies (83)	$NiAs$	$D_{6h}$	$a = 3,57 \text{ \AA}$
		od. $C_{6v}$	$c = 5,10 \text{ \AA } c/a = 1,430$ $Z = 2$
Breithauptit (44, 45)	$NiSb$		$a = 3,94 \text{ \AA}$ $c = 5,14 \text{ \AA } c/a = 1,305$ $Z = 2$
Arit (45)	$Ni(As, Sb)$		$a = 3,80 \text{ \AA}$ $c = 5,20 \text{ \AA } c/a = 1,37$ $Z = 2$

Jaipurit <sup>1)</sup> (2)	$CoS$	$a = 3,37 \text{ \AA}$ $c = 5,14 \text{ \AA}$ $c/a = 1,52$ $Z = 2$
Modderit <sup>1)</sup> (2)	$CoAs$	$D_{2h}^{16}$ $a = 5,96 \text{ \AA}$ $b = 5,15 \text{ \AA}$ $1,156 : 1$ $c = 3,51 \text{ \AA}$ $: 0,682$ $Z = 4$

## B. Doppelsulfide

Cubanit (17)	$CuFe_2S_3$	rhomb. $C_{2v}^9$ $a = 6,43 \text{ \AA}$ pseudo- od. $b = 11,07 \text{ \AA}$ hex. $D_{2h}^{16}$ $c = 6,19 \text{ \AA}$ $Z = 4$	} isotyp
Sternbergit (15)	$AgFe_2S_3$	rhomb. $C_{2h}^{17}$ $a = 6,61 \text{ \AA}$ pseudo- od. $b = 11,64 \text{ \AA}$ hex. $C_{2v}^{12}$ $c = 12,67 \text{ \AA}$ $Z = 8$	
		$0,582 : 1 : 0,561$	

Argyropyrit	$Ag_3Fe_7S_{11}$	rhomb. pseudo-hex. $0,58 : 1 : 0,30$
Argentopyrit	$AgFe_2S_5$	rhomb. pseudo-hex. $0,5812 : 1 : 0,8247$
Friseit	$Ag_2Fe_8S_8$	rhomb. pseudo-hex. $0,5969 : 1 : 0,7352$

Gruppenzugehörigkeit fraglich

Enargit	$Cu_3AsS_4$	rhomb. $C_{2v}^7$ $a = 6,46 \text{ \AA}$ pseudo- $b = 7,43 \text{ \AA}$ hex. $c = 6,18 \text{ \AA}$ $Z = 2$	} iso- morph
		$0,871 : 1 : 0,832$	

Famatinit	$Cu_3SbS_4$	rhomb. pseudo-hex.
-----------	-------------	-----------------------

Luzonit	$Cu_3AsS_4$	} isomorph monoklin?
Stibioluzonit	$Cu_3SbS_4$	

Gruppenzugehörigkeit fraglich, nach (23) überhaupt zu streichen und der Famatinit zum Zinkblendetypus

## 3. Bleiglanzgruppe

### A. Einfachsulfide

Bleiglanz (74)	$PbS$	$O_h$ $a_w = 5,93 \text{ \AA}$ $Z = 4$
----------------	-------	---

1) An synthetischen Präparaten gemessen. Der natürliche Modderit ist sehr zweifelhaft.



Clausthalit (74)	$PbSe$	$O_h$	$a_w = 6,16 \text{ \AA}$ $Z = 4$
Altait (74)	$PbTe$	$O_h$	$a_w = 6,44 \text{ \AA}$ $Z = 4$
Alabandin (83)	$MnS$	$Td^1$ od. $T^4$	$a_w = 5,21 \text{ \AA}$ $Z = 4$
Zinnober (52)	$HgS$	$D_3$	$a = 4,14 \text{ \AA}$ $c = 9,49 \text{ \AA}$ $c/a = 2,29$ $Z = 3$
Pentlandit <sup>1)</sup> (47)	$(Ni, Fe)_9S_8$	$O_h^5$	$a_w = 10,02 \text{ \AA}$ $Z = 4$
Herzenbergit (34)	$SnS$	$V_h^{16}$	$a = 3,98 \text{ \AA}$ $b = 4,33 \text{ \AA}$ $c = 11,18 \text{ \AA}$ $Z = 4$ $0,944 : 1 : 2,647$

## B. Doppelsulfide

$\alpha$ -Schapbachit (70)	$AgBiS_2$	kub.	$a = 5,64 \text{ \AA}$ $Z = 2$ Umwandlung bei $\sim 225^\circ$
$\beta$ -Schapbachit		rhomb.	$a = 8,14 \text{ \AA}$ $b = 7,87 \text{ \AA}$ $c = 5,69 \text{ \AA}$ $Z = 4$
Aramayoit (40)	$Ag(Sb, Bi)S_2$	trkl. pseudo- kub.	$a = 5,672 \text{ \AA}$ $b = 5,688 \text{ \AA}$ $c = 5,623 \text{ \AA}$ $Z = 2$ $\alpha = 86^\circ 55'$ $\beta = 90^\circ 53'$ $\gamma = 93^\circ 18'$ $0,9972 : 4 : 0,9886$

1) Die vollkommene Spaltbarkeit nach (111) widerspricht allerdings der Einordnung an dieser Stelle.

Miargyrit (39)	$AgSbS_2$	mnkl. $C_{2h}^6$	$a = 13,17 \text{ \AA}$ $b = 4,39 \text{ \AA}$ $c = 12,83 \text{ \AA}$ $Z = 8$ $\beta = 98^\circ 37,5'$
Teallit (34)	$PbSnS_2$	rhomb. $V_h^{16}$	$a = 4,04 \text{ \AA}$ $b = 4,28 \text{ \AA}$ $c = 11,33 \text{ \AA}$ $Z = 2$
Bornit (49)	$Cu_5FeS_4$	kub. $O_h^7$	$a = 10,93 \text{ \AA}$ $Z = 8$ $S$ -Atome in kub. dichtester Kugelpackung
Beegerit	$Pb_3Bi_2S_9$	kub.od. pseudo- kub.	Zugehörigkeit nicht sicher

#### 4. Silberglanzgruppe

##### A. Einfachsulfide

##### I. kubisch

$\alpha$ -Silberglanz (68)	$Ag_2S$	$a_w = 4,88 \text{ \AA}$ $Z = 2$	
$\alpha$ -Naumannit (68)	$Ag_2Se$	$a_w = 4,98 \text{ \AA}$ $Z = 2$	
Aguilarit	$Ag_2(Se, S)$		
$\alpha$ -Hessit (68)	$Ag_2Te$	$a_w = 6,57 \text{ \AA}$ $Z = 4$	nach Rahlfs zur Zink- blende- gruppe
$\alpha$ -Kupferglanz (68)	$Cu_2S$	$a_w = 5,56 \text{ \AA}$ $Z = 4$	
$\alpha$ -Berzelianit	$Cu_2Se$	$a_w = 5,84 \text{ \AA}$ $Z = 4$	
Crookesit (32)	$Cu_{15}Ag_1Te_2Se_{19}$ pseudokub. <sup>1)</sup>	$a_w = 14,69 \text{ \AA}$ $Z = 6$	
Stromeyerit	$Ag_2S \cdot Cu_2S$	iso- morph	$\alpha$ - und $\beta$ -Modifikation
Eukairit	$Ag_2Se \cdot Cu_2Se$		

1) Crookesit ist nach Prof. Ramdohr optisch deutlich anisotrop und zeigt eine nicht kubische Spaltbarkeit. Die Pulverdiagramme lassen sich aber mit obiger Gitterkonstante sehr weitgehend kubisch indizieren.

## II. rhombisch und monoklin

 $\beta$ -Silberglanz (21)  $Ag_2S$ rhomb.  $a = 4,77 \text{ \AA}$  $b = 6,92 \text{ \AA}$  $c = 6,88 \text{ \AA}$  $Z = 4$ 

0,690 : 1 : 0,994

 $\beta$ -Kupferglanz (68)  $Cu_2S$ rhomb.  $a = 11,8 \text{ \AA}$  $b = 26,9 \text{ \AA}$  $c = 13,4 \text{ \AA}$  $Z = 24$ 

0,438 : 1 : 0,498

 $\beta$ -Hessit (1) $Ag_2Te$  $C_{24}^1$  od.  $a = 6,57 \text{ \AA}$  $C_2^1$   $b = 6,14 \text{ \AA}$  $c = 6,10 \text{ \AA}$  $\beta = 61^\circ 15'$  $Z = 3$ 

1,0704 : 1 : 0,993

## B. Doppelsulfide

Argyrodit (32)

 $\beta\text{-}Ag_8GeS_6$ rhomb.  $a = 14,93 \text{ \AA}$  $b = 12,22 \text{ \AA}$  $c = 6,81 \text{ \AA}$  $Z = 4$ iso-  
morph

Canfieldit (32)

 $Ag_8(Ge, Sn)S_6$ 

## 5. Antimonitgruppe

## A. Einfach sulfide

Antimonit (35)

 $Sb_2S_3$  $V_h^{16}$  $a = 11,20 \text{ \AA}$  $b = 11,28 \text{ \AA}$  $c = 3,83 \text{ \AA}$  $Z = 4$ 

0,9926 : 1 : 0,3395

isotyp

Wismutglanz (35)

 $Bi_2S_3$  $V_h^{16}$  $a = 11,13 \text{ \AA}$  $b = 11,27 \text{ \AA}$  $c = 3,97 \text{ \AA}$  $Z = 4$ 

0,9874 : 1 : 0,3523

## B. Doppelsulfide

I.  $Me = Cu$ 

Wolfsbergit (36)	$CuSbS_2$	$D_{2h}^{16}$	$a = 6,00 \text{ \AA}$ $b = 3,78 \text{ \AA}$ $c = 14,45 \text{ \AA}$ $Z = 4$	} isotyp
			1,588 : 1 : 3,820	
Emplektit (36)	$CuBiS_2$	$D_{2h}^{16}$	$a = 6,12 \text{ \AA}$ $b = 3,98 \text{ \AA}$ $c = 14,51 \text{ \AA}$ $Z = 4$	} isotyp
			1,573 : 1 : 3,729	
Cuprobismutit	$Cu_6Bi_8S_{15}$	rhomb.?	Zugehörigkeit	
Klaprothit	$Cu_6Bi_4S_9$	rhomb.-bip.	fraglich	
Bournonit (58)	$PbCuSbS_3$	$D_{2h}^{13}$	$a = 8,10 \text{ \AA}$ $b = 8,65 \text{ \AA}$ $c = 7,75 \text{ \AA}$ $Z = 4$	} isotyp
			0,936 : 1 : 0,896	
Seligmannit	$PbCuAsS_3$	rhomb.	0,928 : 1 : 0,876	
Wittichenit	$Cu_3BiS_3$	rhomb.		} wahrscheinlich mit den vorhergehenden isotyp
Patrinit (37)	$PbCuBiS_3$	rhomb.	$b = 4,02 \text{ \AA}$	
			0,9719 : 1 : ?	

II.  $Me = Ag$ 

Stephanit (76)	$Ag_5SbS_4$	rhomb.	$a = 7,85 \text{ \AA}$ $b = 8,58 \text{ \AA}^1)$ $c = 12,48 \text{ \AA}$ $Z = 4$	
Polybasit (20)	$(Ag, Cu)_{16}Sb_2S_{11}$	mnkl.	$a = 12,99 \text{ \AA}$ $b = 7,50 \text{ \AA}$ $c = 11,95 \text{ \AA}$ $\beta = 90^\circ$	} iso-morph
			1,731 : 1 : 1,593	
Pearceit	$(Ag, Cu)_{16}As_2S_{11}$	mnkl.	$\beta = 89^\circ 51' 2)$ 1,7309 : 1 : 1,5796	

1)  $b$  und  $c$  vertauscht.

2) Makroskopische Angaben.



Andorit (37)	$PbAgSb_3S_6$	rhomb. $b = 4,26 \text{ \AA}$ $0,492 : 1 : 0,658^1)$
Diaphorit (62)	$4 PbS \cdot 3 Ag_2S$ $\cdot 3 Sb_2S_3^2)$	$D_{2h}^{21}$ $a = 15,83 \text{ \AA}$ $b = 32,23 \text{ \AA}$ $c = 5,89 \text{ \AA}$ $Z = 4$ $0,4953 : 1 : 0,1840$
Freieslebenit (62)	$Pb_3Ag_5Sb_5S_{12}$	$C_{2h}^5$ $a = 7,53 \text{ \AA}$ $b = 12,79 \text{ \AA}$ $c = 5,88 \text{ \AA}$ $Z = 4$ $0,5871 : 1 : 0,4638$ $\beta = 92^\circ 14'$

III.  $Me = Pb$ 

$\frac{PbS}{R_2S_3}$	$Sb_2S_3$	$As_2S_3$	$Bi_2Si_3$
0,66:1	Fülöppit $Pb_2Sb_6S_{11}$		Rézbanyit $Pb_3Bi_6S_{11}$ oder $Pb_4Bi_{10}S_{19}$
1:1	Zinckenit $PbSb_3S_4$	Skleroklas <sup>3)</sup> $PbAs_3S_4$	Galenobismutit $PbBiS_4$
1,25:1		Baumhauerit $Pb_5As_8S_{17}$	Bismutoplagonit $Pb_5Bi_8S_{17}$ ident. mit Cannizzarit $Pb_3Bi_5S_{11}$ ? (30)
1,28:1	Plagonit $Pb_9Sb_{14}S_{30}$		
1,33:1		Liveingit $Pb_4As_8S_{13}$	
1,5:1		Rathit $Pb_3As_4S_9$	
1,66:1			Hammarit $Pb_5Bi_6S_{14}$ , Wittit mit $Se$
1,83:1	Heteromorphit $Pb_{11}Sb_{13}S_{29}$		
2:1	Jamesonit $Pb_2Sb_2S_5$	Dufrenoyzit $Pb_2As_2S_5$ Kobellit $Pb_2(Sb, Bi)_2S_5$	Cosalit <sup>4)</sup> $Pb_2Bi_2S_5$

1) Zum Vergleich mit dem Diaphorit wurde das Achsenverhältnis in  $b/3:a:c$  umgeformt.

2) Formel umgeschrieben, im Original  $Z = 8$ .

3) Zinckenit und Skleroklas sind nicht isotyp.

4) Jamesonit, Kobellit, Cosalit sind isotyp oder mindestens strukturell sehr ähnlich.

$\frac{PbS}{R_2S_3}$	$Sb_2S_3$	$As_2S_3$	$Bi_2Si_3$
2,4:1	Semseyit $Pb_{21}Sb_{20}S_{51}$		
2,5:1	Boulangerit $Pb_5Sb_4S_{11}$		
3:1	Falkmanit $Pb_3Sb_2S_6$	Guitermanit $Pb_3As_2S_6$ oder $Pb_{10}As_8S_{19}$	Lillianit $Pb_3Bi_2S_6$
3,5:1		Lengenbachit $Pb_7As_4S_{13}$	
4:1	Meneghinit $Pb_4Sb_2S_7$	Jordanit, $Pb_4As_2S_7$ damit wohl iden- tisch Reniformit $Pb_5As_2S_8$	Goongarit $Pb_4Bi_2S_7$
4,5:1		Gratonit <sup>1)</sup> (43) $Pb_9As_4S_{15}$	
5:1	Geokronit $Pb_5AsSbS_8$		
6:1			Beegerit $Pb_6Bi_2S_9$

## Gitterkonstanten

Meneghinit (29)	rhomb.	$a = 11,70 \text{ \AA}$ $b = 8,25 \text{ \AA}$ $c = 13,60 \text{ \AA}$ $Z = 4$
Boulangerit (29)	rhomb.	$a = 17,88 \text{ \AA}$ $b = 4,02 \text{ \AA}$ $c = 14,83 \text{ \AA}$ $Z = 2$
Geokronit (29)	monokl.	$a = 14,92 \text{ \AA}$ $b = 8,25 \text{ \AA}$ $c = 14,35 \text{ \AA}$ $Z = 4$ $\beta = 58^\circ 26'$
Jamesonit (29)	monokl.	$a = 16,16 \text{ \AA}$ $b = 8,60 \text{ \AA}$ $c = 13,75 \text{ \AA}$ $Z = 8$ $\beta = 9^\circ 24'$

1) Trigonal  $c/a = 0,4428$  Gruppenzugehörigkeit sehr fraglich, da ausgesprochen rhomboedrisch.

Plagionit (29)	monokl.	$a = 18,44 \text{ \AA}$ $b = 16,84 \text{ \AA}$ $c = 13,52 \text{ \AA}$ $Z = 3$ $\beta = 72^\circ 45'$
Heteromorphit (29)	monokl.	$a = 11,93 \text{ \AA}$ $b = 8,31 \text{ \AA}$ $c = 14,18 \text{ \AA}$ $Z = 1$ $\beta = 73^\circ 30'$
Zinckenit (80)	hex.	$a = 44,06 \text{ \AA}$ $c = 8,6 \text{ \AA}$
		$12(Pb_6Sb_{14}S_{27})$ optisch ist der Zinckenit jedoch wahrscheinlich nicht einachsrig
Skleroklas (6)	rhomb.	$a = 58,88 \text{ \AA}$ $b = 7,79 \text{ \AA}$ $c = 83,30 \text{ \AA}$ $Z = 240$ $\beta = 90^\circ$
		rhomb. $a = 19,46 \text{ \AA}$ Pseu- $b = 7,79 \text{ \AA}$ do- $c = 4,17 \text{ \AA}$ zelle $Z = 4$ $D_2^4$
Jordanit (62)	monokl.	$a = 7,529 \text{ \AA}$ $b = 31,87 \text{ \AA}$ $c = 4,421 \text{ \AA}$ $\beta = 93^\circ 59'$
		$Pb_{14}As_7S_{24}$
Cannizzarit (82) und Bismutoplagionit	$D_{2h}^{16}$	$a = 11,73 \text{ \AA}$ $b = 4,07 \text{ \AA}$ $c = 14,47 \text{ \AA}$ $Z = 1$
		$Pb_3Bi_5S_{11}$
IV. $Me = Fe$ und $Hg$		
Berthierit (13)	$FeSb_2S_4$	rhomb. $V_h^{16}$ $a = 11,44 \text{ \AA}$ $b = 3,76 \text{ \AA}$ $c = 14,12 \text{ \AA}$ $Z = 4$
Livingstonit (75)	$HgSb_4S_7$	monokl. $a = 15,14 \text{ \AA}$ $b = 3,98 \text{ \AA}$ $c = 21,60 \text{ \AA}$ $Z = 4$ $\beta = 104^\circ$

## 6. Gruppe der Schichtengitter

### A. Einfach sulfide

#### I. Molybdänglanzgruppe

Molybdänglanz (27)	$MoS_2$	$D_{6h}^4$	$\left. \begin{array}{l} \text{iso-} \\ \text{morph} \end{array} \right\}$	$a = 3,14 \text{ \AA}$
				$c = 12,30 \text{ \AA} \quad c/a = 3,90$
				$Z = 2$
				$a = 3,18 \text{ \AA}$
Tungstenit (14)	$WS_2$	$D_{6h}^4$		$c = 12,50 \text{ \AA} \quad c/a = 3,93$
				$Z = 2$

#### II. Covellinggruppe

Covellin (1)	$CuS$	$D_{6h}^4$	$\left. \begin{array}{l} \text{iso-} \\ \text{morph} \end{array} \right\}$	$a = 3,76 \text{ \AA}$
				$b = 16,26 \text{ \AA} \quad c/a = 4,32$
Klockmannit	$CuSe$	$D_{6h}^4$		$Z = 6$

#### III.

Tetradymit (24)	$Bi_2Te_2S$	$C_{3i}^2, D_3^7$	$a = 10,31 \text{ \AA}$
		od.	$Z = 1$
		$D_{3d}^5$	$\alpha = 24^\circ 10'$
	hexagonal:		$a = 4,31 \text{ \AA}$
			$c = 30,01 \text{ \AA}$

#### IV.

Patronit	$V_2S_5$
Melonit	$NiTe_2$ (od. $Ni_2Te_3$ ?)

### B. Doppelsulfide

Vallerit (30)	$Cu_3Fe_4S_7$	rhomb.	$a = 6,13 \text{ \AA}$
	od.	(pseudo-	$b = 9,81 \text{ \AA} \quad 0,6247 : 1 : 1,1622$
	$Cu_2Fe_4S_7$	hex.)	$c = 11,4 \text{ \AA}$
			$Z = 2$

## 7. Pyrit-Markasit-Gruppe

### I. 1. Pyrittyp

Pyrit (74)	$FeS_2$	$T_h^6$	$a_w = 5,40 \text{ \AA}$
(mit Melnikovit-Pyrit)			$Z = 4$
Bravoit	$(Ni, Fe, Co) S_2$		
Sperrylith (5)	$PtAs_2$	$T_h^6$	$a_w = 5,93 \text{ \AA}$
			$Z = 4$
Laurit	$RuS_2$	$T_h^6$	$a_w = 5,59 \text{ \AA}$
			$Z = 4$



Blockit (71)	$(Ni, Co)Se_2$	$a_w = 6,02 \text{ \AA}$ $Z = 4$
Villamaninit (72)	$(Cu, Ni, Co, Fe)(S, Se)_2$	$a_w = 5,65 \text{ \AA}$ $Z = 4$
Häuerit (56)	$MnS_2$	$T_h^6 \quad a_w = 6,09 \text{ \AA}$ $Z = 4$
2. Kobaltglanzgruppe		
Kobaltglanz (27, 53, 74)	$CoAsS$	$T^4 \quad a_w = 5,60 \text{ \AA}$ $Z = 4$
Gersdorffit (27, 59, 74)	$NiAsS$	$a_w = 5,70 \text{ \AA}$ $Z = 4$
Ullmannit (74)	$NiSbS$	$a_w = 5,91 \text{ \AA}$ $Z = 4$
Willyamit	$(Ni, Co)SbS$	isomorph mit Ullmannit
Kallilith	$NiBiS$	isomorph mit Ullmannit

## II. Markasitttyp

Markasit <sup>1)</sup> (43)	$FeS_2$	$D_{2h}^{11} \quad a = 4,45 \text{ \AA}$ $b = 5,42 \text{ \AA}$ $c = 6,79 \text{ \AA}$ $Z = 4$	
Löllingit (10)	$FeAs_2$	$D_{2h}^{12} \quad a = 2,85 \text{ \AA}$ $b = 5,25 \text{ \AA}$ $c = 5,92 \text{ \AA}$ $Z = 2$	
Arsenkies (11)	$FeAsS$	$C_{2h}^5 \quad a = 9,51 \text{ \AA}$ $b = 5,65 \text{ \AA}$ $c = 6,41 \text{ \AA}$ $Z = 8$ $1,683 : 1 : 1,136$ $\beta = 90^\circ$	iso- morph
Glaukodot (43) <sup>1)</sup>	$(Co, Fe) AsS$	$a = 9,62 \text{ \AA}$ $b = 5,73 \text{ \AA}$ $c = 6,67 \text{ \AA}$	
Danait	$(Fe, Co) AsS$		

1) Gitterkonstanten nach Analogie des monoklinen Arsenkies vertauscht.

Gudmundit (9, 11)	$FeSbS$	$C_{2h}^5$	$a = 10,04 \text{ \AA}$ $b = 5,93 \text{ \AA}$ $c = 6,68 \text{ \AA}$ $Z = 8$ $1,692 : 1 : 1,126$ $\beta = 90^\circ$
-------------------	---------	------------	---

Safflorit	$CoAs_2$	isomorph, rhombisch	
Rammelsbergit (84)	$NiAs_2$	isomorph	$a = 3,53$ $b = 4,78$ $c = 5,78$ $Z = 2$
Pararammelsbergit (84)	$NiAs_2$ (rhomb.?)		$a = 5,74$ $b = 5,81$ $c = 11,405$ $Z = 4$

### 8. Speiskobaltgruppe

Speiskobalt (57)	$CoAs_{2-3}$	$T_h^7$	$a_w = 8,27 \text{ \AA}$ $Z = 8$	} iso- morph
Chloanthit (57)	$NiAs_{2-3}$	$T_h^7$	$a_w = 8,26 \text{ \AA}$ $Z = 8$	
Arsenoferrit	$FeAs_{2-3}$	(angeblich nicht reell)		
Skutterudit (57)	$CoAs_3$	$T_h^7$	$a_w = 8,19 \text{ \AA}$ $Z = 8$	

### 9. Linneitgruppe

Kobaltnickelkiesgruppe (54)	kub.	$O_h^7$	$R' R'' S_4$
Linneit $a = 9,39 \text{ \AA}$	} iso- morph		$R' = Ni, Co, Fe, Cu$
Polydymit $a = 9,40 \text{ \AA}$			$R'' = Ni, Co, Fe$
Sychnodymit $a = 9,43 \text{ \AA}$			
synthetisch (67)	kub.		
$MnCr_2S_4$ $a = 10,05 \text{ \AA}$	} isomorph		
$CdCr_2S_4$ $a = 10,19 \text{ \AA}$			
$ZnCr_2S_4$ $a = 9,9 \text{ \AA}$			
Daubréelith (28)			
$FeCr_2S_4$ $a = 9,96 \text{ \AA}$	kub.		

### 10. Rotgültigerzgruppe

Proustit (25, 33)	$Ag_3AsS_3$	$C_{3v}^6$	$a = 6,84 \text{ \AA}$ $Z = 2$ $\alpha = 103^\circ 27'$	} isotyp
Pyrargyrit (25, 33)	$Ag_3SbS_3$		$a = 7,00 \text{ \AA}$ $Z = 2$ $\alpha = 104^\circ 6'$	
Xanthokon	$Ag_3AsS_3$	monokl.	$\beta = 90^\circ 13'$	
Feuerblende	$Ag_3SbS_3$	monokl.	$\beta \sim 90^\circ$	
Zugehörigkeit fraglich — isotyp.				

## 11. Sulfide ohne Gruppenzugehörigkeit.

## A. Einfachsulfide

Realgar (12)	$AsS$	$C_{2h}^5$	$a = 9,27 \text{ \AA}$ $b = 13,50 \text{ \AA}$ $c = 6,56 \text{ \AA}$ $Z = 16$ $\beta = 73^\circ 27'$	$0,6875 : 1 : 0,486$
--------------	-------	------------	---	----------------------

Auripigment	$As_2S_3$	monokl.		
Millerit	$NiS$	$C_{3v}^5$	$a = 5,64 \text{ \AA}$ $Z = 3$ $\alpha = 116,6^\circ$	(hex: $a = 9,60 \text{ \AA}$ $c = 3,15 \text{ \AA}$ $Z = 9$ )

## Gruppe der Goldtelluride

Calaverit (78)	$AuTe_2$	$C_{2h}^3$	$a = 7,18 \text{ \AA}$ od. $b = 4,40 \text{ \AA}$ $C_2^3$ $c = 5,07 \text{ \AA}$ $Z = 2$	$1,632 : 1 : 1,152$
----------------	----------	------------	---	---------------------

Krennerit (79)	$(Au, Ag)Te_2$	$C_{2v}^4$	$a = 16,51 \text{ \AA}$ $b = 8,80 \text{ \AA}$ $c = 4,45 \text{ \AA}$ $Z = 8$	$1,876 : 1 : 0,506$
----------------	----------------	------------	--	---------------------

Nagyagit (19)	$Au_2Pb_{14}Sb_3Te_7S_{17}$	rhomb. pseudotetragonal		
Sylvanit	$AuAgTe_4$	monokl.		

Maucherit (46)	$Ni_4As_3$	tetrag.	$a = 3,45 \text{ \AA}$ $c = 21,7 \text{ \AA}$	(Überstruktur $6,9 \text{ \AA}$ ) $c/a = 6,29$
----------------	------------	---------	--	---

## Antimonsilb.

(Dyskrasit) (51)	$Ag_3Sb$	rhomb.	$a = 2,98 \text{ \AA}$	
		pseudohex.	$c = 4,81 \text{ \AA}$	$c/a = 1,613$

## B. Doppelsulfide

Lorandit (38)	$TlAs_2S_5$	monokl.	$a = 15,02 \text{ \AA}$ $b = 11,31 \text{ \AA}$ $c = 6,10 \text{ \AA}$ $\beta = 127^\circ 45'$	
---------------	-------------	---------	---	--

## Anhang.

Kristallographisch wenig bekannte Sulfide, Telluride,  
Selenide usw.

Petzit	$(Ag, Au)_2Te$	?
Stützit	$Ag_4Te$	hex.

Empressit	$AgTe$	?
Muthmannit	$(Ag, Au)Te$ damit identisch	?
Umangit	$Cu_3Se_2$	rhomboedr. ?
Rickardit	$Cu_4Te_3$ od. $Cu_3Te_2$	?
Weissit	$Cu_6Te_3$	?
Niggliit	$PtTe_3$	?
Parkerit	$Ni_2S_3$ od. $NiS_2$	?
Lautit	$CuAsS$	rhombisch
Domeykit	$Cu_3As$	?
Stibiodomeykit	$Cu_3(As, Sb)$	?
Dienerit	$Ni_3As$	kub.
Algodonit	$Cu_6As$	hex.
Ledouxit	$(Cu, Ni, Co)_4As$	?
Keweenawit	$(Cu, Ni, Co)_2As$	?
Horsfordit	$Cu_6Sb$	
Arsensilber (Hunttilith)	$Ag_3As$	homogen ?
Chilenit	$Ag_{12}Bi(?)$	?
Stibiopalladinit	$Pd_3Sb$	?
Guanajuatit	$Bi_2(Se, S)_3$	rhombisch ?
Joseit (23)	$Bi_3TeSSe$	?
Grünlingit (23)	$Bi_4S_3Te$	?
Pilsenit	$Bi_3Te_2$	?
Oruetit (23)	$Bi_3TeS_4$	?

selbständig ?

Typ noch unbekannt (z. T. wohl Gemenge!)

Histrixit ?	$5CuFeS_2 \cdot 2Sb_2S_3 \cdot 7Bi_2S_3$	rhombisch
Epigenit	$4Cu_2S \cdot 3FeS \cdot As_2S_5$	rhombisch
Franckeit	$5PbS \cdot 2SnS_2 \cdot Sb_2S_3$	pseudotetr.
Kylindrit	$6PbS \cdot 6SnS_2 \cdot Sb_2S_3$	?
Ultrabazit ?	$28PbS \cdot 11Ag_2S \cdot 3GeS_2 \cdot 2Sb_2S_3$	rhombisch
	(Teallit ähnl.) 0,988 : 1 : 0,462	
Ramdohrit	$3PbS \cdot Ag_2S \cdot 3Sb_2S_3$	rhombisch ?
Fizelyit	$5PbS \cdot Ag_2S \cdot 4Sb_2S_3$	rhombisch ?
Owyheerit	$5PbS \cdot Ag_2S \cdot 3Sb_2S_3$	rhombisch
Berthonit	$5PbS \cdot 9Cu_2S \cdot 7Sb_2S_3$	?
Gladit	$2PbS \cdot Cu_2S \cdot 5Bi_2S_3$	rhombisch ?
Lindströmit	$2PbS \cdot Cu_2S \cdot 3Bi_2S_3$	?
Ragnolit	$Cu_7As_2S_{12}$	selbständig ?
Eichbergit	$(Cu, Fe)Bi_3Sb_3S_5$	(ziemlich sicher nicht reell!)
Goldfieldit	$5CuS \cdot (Sb, Bi, As)_2(S, Te)_3$	?



Vrbait	$Tl_2S \cdot 3(As, Sb)_2S_3$	rhomb.-bipyr. 0,5659 : 1 : 0,4836
Schirmerit	$Ag_4PbBi_4S_9$	homogen?
Benjamininit	$(Ag, Cu)_2Pb_2Bi_4S_9$	rhombisch?
Samsonit	$2Ag_2S \cdot MnS \cdot Sb_2S_3$	monokl.
	$\beta = 120^\circ 46'$	0,743 : 1 : 0,820 Bruhns
	$\beta = 92^\circ 41'$	1,2782 : 1 : 0,8198 Slavik
Analogie zur Feuerblende:		
	1,5a : 1 : 1,25c	
	= 1,917 : 1 : 1,0247	
Talpalpit	$Ag_3Bi(S, Te)_3 (?)$	?
Alaskait	$(PbAg_2Cu_2)Bi_2S_4$	rhombisch?
Wittit	$5PbS \cdot 3Bi_2(S, Se)_3$	rhomb. od. monokl. Spaltb. wie $MoS_2$
Selenbleiwismut-		
glanz	$PbBi_2SSe_3$	?
Platynit	$PbBi_2SSe_2$	trig.-rhomboedr. a/c = 1,226
Richmondit	$(Pb, Cu_2, Fe)_6Sb_2S_9$	?
Hutchinsonit	$(Ag, Tl)_2As_2S_4 + PbAs_2S_4$	rhombisch 0,8172 : 1 : 0,7549
Smithit	$AgAsS_2$	monokl. $\beta = 101^\circ 12'$ 2,2206 : 1 : 1,9570 keine Beziehung zu Miargyrit
Trechmanit	$AgAsS_2$	hexagonal c/a = 0,6556
Bolivian	$Ag_2Sb_{12}S_{19}$	rhombisch?

## Literaturverzeichnis.

- P. Ramdohr, Klockmann's Lehrbuch der Mineralogie. Stuttgart 1936.  
H. Schneiderhöhn und P. Ramdohr, Lehrbuch der Erzmikroskopie. Berlin 1931.  
C. Doelter, Handbuch der Mineralchemie. Band IV<sub>1</sub>, Dresden 1926.  
C. Hintze, Handbuch der Mineralogie. Band I<sub>1</sub>, Leipzig 1904.  
1. N. Alsén, Geol. Förening. Stockholm Förhandl. 53 (1930) 111.  
2. N. Alsén, Geol. Förening Stockholm Förhandl. 19 (1925) 47.  
3. G. Aminoff, Z. Kristallogr. 58 (1923) 203.  
4. A. E. von Arkel, Rec. d. trav. chim. des Pays-Bas 45 (1926) 437.  
5. F. A. Bannister and M. H. Hey, Min. Mag. 22 (1932) 188.  
6. F. A. Bannister, A. Pabst and G. Vaux, Min. Mag. 25 (1939) 264.

7. H. Berman and F. A. Gonyer, *Americ. Min.* **24** (1939) 377.
8. L. O. Brockway, *Z. Kristallogr.* **89** (1934) 434.
9. M. J. Buerger, *Z. Kristallogr.* **101** (1939) 290.
10. M. J. Buerger, *Z. Kristallogr.* **82** (1932) 165.
11. M. J. Buerger, *Z. Kristallogr.* **95** (1936) 83.
12. M. J. Buerger, *Americ. Min.* **20** (1935) 31.
13. M. J. Buerger, *Americ. Min.* **21** (1936) 205.
14. M. J. Buerger, *Americ. Min.* **22** (1937) 1117.
15. N. W. Buerger, *Americ. Min.* **22** (1937) 847.
16. A. Ferrari e R. Curti, *Period. d. min.* **5** (1924) 155.
17. K. E. Fylking, *Ark. Kem. Mineral., Geol.* **11 B** (1934) 6.
18. J. Garrido et R. Feo, *Bull. Soc. franç. Mineral.* **61** (1928) 196.
19. B. Gossner, *Zbl. Mineral., Geol., Paläont. A* (1935) 321.
20. B. Gossner und O. Kraus, *Zbl. Mineral., Geol., Paläont. A* (1934) 1.
21. J. W. Gruner, *Americ. Min.* **14** (1929) 470.
22. G. Hägg und J. Sucksdorff, *Z. physik. Chem.* **22** (1933) 444.
23. G. A. Harcourt, *Americ. Min.* **22** (1937) 517.
24. D. Harker, *Z. Kristallogr.* **89** (1934) 175.
25. J. Harker, *J. chem. Physics* (1936) 381.
26. W. Hartwig, *Ber. Akad. Berlin* (1926) 79.
27. O. Hassel, *Z. Kristallogr.* **61** (1925) 92.
28. F. Heide, E. Herschkowitsch und E. Preuß, *Chemie der Erde* **7** (1932) 483.
29. Joh.-E. Hiller, *Z. Kristallogr.* **100** (1938) 128.
30. Joh.-E. Hiller, *Z. Kristallogr.* **101** (1939) 425.
31. Joh.-E. Hiller, *Z. Kristallogr.* **102** (1939) 138.
32. Joh.-E. Hiller, *Zbl. Mineral., Geol., Paläont. A* (1940) im Druck.
33. R. Hocart, *C. R.* **205** (1937) 68; *N. J. B.* 1938, **I<sub>4</sub>**, 423.
34. W. Hofmann, *Z. Kristallogr.* **92** (1935) 161.
35. W. Hofmann, *Z. Kristallogr.* **86** (1933) 225.
36. W. Hofmann, *Z. Kristallogr.* **84** (1933) 177.
37. W. Hofmann, *Fortschr. d. Min.* **18** (1933) 20.
38. W. Hofmann, *Fortschr. d. Min.* **17** (1932) 46.
39. W. Hofmann, *Ber. Akad. Berlin* (1938) X.
40. K. Jardley, *Min. Mag.* **21** (1926) 163.
41. W. F. de Jong, *Z. Kristallogr.* **68** (1928) 522.
42. W. F. de Jong, *Z. Kristallogr.* **78** (1930) 176.
43. W. F. de Jong, *Physica* **6** (1926) 325.
44. W. F. de Jong, *Physica* **5** (1925) 241.
45. W. F. de Jong and H. W. V. Willems, *Physica* **7** (1927) 74.
46. F. Laves, *Z. Kristallogr.* **90** (1935) 279.
47. M. Lindquist, D. Lindquist och A. Westgren, *Svensk Kem. Tidskrift* **48** (1936) 156.
48. D. Lundquist och A. Westgren, *Svensk Kem. Tidskrift* **48** (1936) 241.
49. D. Lundquist och A. Westgren, *Ark. Kem. Mineral. Geol.* **12 B** (1936).
50. F. Machatschki, *Z. Kristallogr.* **68** (1928) 204.
51. F. Machatschki, *Z. Kristallogr.* **67** (1928) 169.
52. C. Mauguin, *C. R.* **176** (1923) 1483.

53. M. Mechling, Abh. Sächs. Ges. 38 (1921).
54. G. Menzer, Z. Kristallogr. 64 (1926) 506.
55. G. Natta and L. Passerini, Rend. Acad. Lincei 14 (1931) 38.
56. F. Offner, Z. Kristallogr. 89 (1934) 182.
57. J. Oftedal, Z. Kristallogr. 66 (1928) 517.
58. J. Oftedal, Z. Kristallogr. 83 (1932) 157.
59. S. v. Olshausen, Z. Kristallogr. 61 (1925) 463.
60. J. Palacios und R. Salvia, Annal. Espän. Fis. y. Quim. 29 (1931) 269.
61. C. Palache and D. J. Fischer, Americ. Min. 24 (1939) 136.
62. C. Palache, W. E. Richmond and H. Winchell, Americ. Min. 23 (1938) 821.
63. L. Pauling und L. O. Brockway, Z. Kristallogr. 82 (1932) 188.
64. L. Pauling und R. Hultgren, Z. Kristallogr. 84 (1933) 204.
65. L. Pauling und S. Weinbaum, Z. Kristallogr. 88 (1934) 48.
66. L. Pauling und E. W. Neumann, Z. Kristallogr. 88 (1934) 54.
67. L. Passerini und M. Baccaredda, Rend. Acad. Lincei 14 (1931) 33.
68. P. Rahlfs, Z. physik. Chem. 31 (1936) 157.
69. P. Ramdohr und O. Ödman, Neues Jb. Mineral., Geol., Paläont. 75 (1939) 315.
70. P. Ramdohr, Ber. Akad. Berlin (1938) VI.
71. P. Ramdohr, Zbl. Mineral., Geol., Paläont. A (1937) 193.
72. P. Ramdohr, Zbl. Mineral., Geol., Paläont. A (1937) 289.
73. P. Ramdohr, Zbl. Mineral., Geol., Paläont. A (1938) 129.
74. L. S. Ramsdell, Americ. Min. 10 (1925) 218.
75. W. E. Richmond, Americ. Min. 21 (1936) 204.
76. R. Salvia, Annal. Espän. Fis. y. Quim. 30 (1932) 416.
77. L. Tokody, Z. Kristallogr. 89 (1934) 416.
78. G. Tunell and C. J. Ksanda, J. Wash. Acad. of Science 25 (1935) 32.
79. G. Tunell and C. J. Ksanda, J. Wash. Acad. of Science 26 (1936) 507.
80. G. Vaux and F. A. Bannister, Min. Mag. 25 (1938) 221.
81. H. W. V. Willems, Physica 7 (1927) 203.
82. C. W. Wolfe, Americ. Min. 23 (1938) 790.
83. R. W. G. Wyckoff, Am. J. Sci. 2 (1921) 239.
84. M. A. Peacock, Amer. Min. 24 (1939) 10.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft bin ich zu Dank verpflichtet, weil sie mir durch ein Stipendium die Anfertigung dieser Arbeit ermöglichte, sodann danke ich noch Herrn Prof. Dr. Ramdohr, der mir vielfache Anregungen während der Arbeit bot und schließlich in lebenswürdigster Weise noch das Manuskript durchsah, da ich selber verhindert war, dies zu tun.

Berlin, Mineralogisch-petrographisches Institut der Universität.

Eingegangen am 26. Januar 1940.

## Kristallchemie der Verbindungen vom Typ $MgCu_2$ und $MgZn_2$ .

Von U. Dehlinger, Stuttgart, und G. E. R. Schulze, Dresden.

Die Grundfrage der Kristallchemie ist: Warum kristallisieren bestimmte Kombinationen von Elementen in bestimmten Gittertypen? Im Gebiet der Hauptvalenzverbindungen kann diese Frage in zwei Einzelfragen aufgeteilt werden. Die erste, von der allgemeinen Chemie zu beantwortende Frage betrifft die stöchiometrische Zusammensetzung der von den ins Auge gefaßten Elementen gebildeten Verbindungen. Diese Zusammensetzung wird hier bestimmt durch die den bekannten Wertigkeitsregeln unterworfenen, also absättigbaren Hauptvalenzkräfte zwischen den Atomen. Die zweite Frage gilt dann dem wesentlich durch Nebenvalenzkräfte (van-der-Waalssche Kräfte u. ä.) bestimmten Kristallbau dieser Verbindungen.

Im Gebiet der intermetallischen Verbindungen<sup>1)</sup> liegt die Sache anders. Da die metallische Bindung zu keiner Absättigung führt, auch wenn verschiedenartige Atome aneinander gebunden sind, gelten weder die Wertigkeitsregeln der Chemie noch — von unten zu besprechenden Ausnahmen abgesehen — das Gesetz der konstanten und multiplen Proportionen, und zwar auch nicht näherungsweise. In der Sprache der thermodynamischen Zustandsdiagramme heißt das, daß die metallischen intermediären Phasen in der Regel mehr oder weniger große Homogenitätsgebiete besitzen. Die Abgrenzung dieser stöchiometrischen Existenzbereiche der intermetallischen Verbindungen wird jetzt ausschließlich durch Nebenvalenzkräfte bestimmt, die wieder in entscheidender Weise vom Gittertyp abhängen<sup>2)</sup>. Daher kann jetzt die Frage nach der stöchiometrischen Zusammensetzung der Verbindungen nicht mehr von der nach dem Gitterbau losgelöst werden, die Chemie der intermetallischen Verbindungen ist ausschließlich Kristallchemie. Die Aufgabe der Kristallchemie ist also auf dem Gebiet der intermetallischen Verbindungen wesentlich weiter als auf dem der Salze usw., sie muß nicht mehr nur den Gittertyp bei gegebener Zusammensetzung, sondern auch noch die Zu-

1) Selbstverständlich gibt es noch zahlreiche andere Fälle, in denen der Existenzbereich von Mischphasen durch Nebenvalenzkräfte eingengt wird. Jedoch dürften nur bei Metallen Verbindungen mit ausschließlicher Nebenvalenzbindung vorhanden sein. Auch sind nur bei den Legierungen die thermodynamischen Verhältnisse (Zustandsdiagramme und Bildungswärmen) genügend untersucht.

2) U. Dehlinger, Z. Metallkde 26 (1934) 227; Z. angew. Chem. 47 (1934) 621.



sammensetzung, bei der bestimmte Elementkombinationen in irgendwelchen Gittertypen kristallisieren, erklären und voraussagen.

Selbstverständlich gibt es für diese Aufgabe keine allgemeine Patentlösung; sondern man muß an Hand der experimentellen Zustandsdiagramme und Kristallstrukturen zunächst einzelne Gruppen von Legierungen<sup>1)</sup> unterscheiden, innerhalb welcher gleichartige Gesetzmäßigkeiten gelten: Erstens die von Bernal und Dehlinger untersuchte sogenannte Mischungsgruppe I, das sind die gegenseitigen Legierungen der Eisen- und Platinmetalle, sowie von Kupfer, Silber und Gold, eine Gruppe, in der es bei hohen Temperaturen überhaupt keine abgegrenzten Verbindungen, sondern nur »Mischkristalle« (die aber mit oft sehr starker Affinität gebildet sind) gibt. Zweitens die Gruppe der Bronzen oder Hume-Rotheryschen Legierungen, für deren intermediäre Phasen die bekannte, von Jones theoretisch erklärte Elektronenzahlenregel gilt<sup>2)</sup>. Diese Theorie ist ein schönes Beispiel für eine Lösung der oben besprochenen kristallchemischen Aufgabe. Weiter die besonders von Zintl untersuchten Legierungen mit stark heteropolarer Bindung. Die Formeln der hier auftretenden intermediären Phasen, z. B.  $Mg_2Pb$ ,  $Mg_3As_2$ , zeigen, daß die Wertigkeitsgesetze der klassischen Chemie erfüllt sind; da gleichzeitig auch die Homogenitätsgebiete sehr klein sind, wird man diese Gruppe nicht mehr zu den spezifisch intermetallischen Verbindungen rechnen. Ihr Studium ist aber wichtig für das Verständnis von Verbindungen mit teilweiser Heteropolarität, wie  $Mg_{17}Al_{12}$ , die sich in eine Gruppe nicht zusammenfassen lassen.

Eine weitere zusammengehörige Gruppe bilden die in den drei homöotekten Gittertypen des  $MgCu_2$ ,  $MgZn_2$  und  $MgNi_2$  (C 15 bzw. C 14 und C 36 nach Ewald und Herrmann<sup>3)</sup>) kristallisierenden intermetallischen Verbindungen. Da sie hauptsächlich von Laves<sup>4)</sup> untersucht wurden, seien sie im folgenden Laves-Phasen genannt. Auffallend bei diesen Phasen sind die durchweg sehr kleinen Homogenitätsgebiete, die aber sicher nicht durch eine Absättigung von Hauptvalenzen zu erklären ist. Man erkennt dies sofort an den Formeln für diese Verbin-

1) Siehe U. Dehlinger, Chemische Physik der Metalle und Legierungen, Leipzig 1939.

2) Bei U. Dehlinger, l. c. werden die elektronentheoretischen Rechnungen von Jones ergänzt durch kristallchemische und thermodynamische Überlegungen, die für das Verständnis der Gültigkeitsgrenzen der Regel wichtig sein dürften, ebenso auch für den Zusammenhang mit den Bildungswärmen.

3) Strukturbericht der Z. f. Kristallogr. 4 und 3.

4) Zuletzt: F. Laves, Naturwiss. 27 (1939) 65.

dungen; so besitzen  $MgCu_2$ -Typ noch  $CuBe_2$ ,  $AgBe_2$ ,  $TiBe_2$ ,  $PbAu_2$ ,  $BiAu_2$ ,  $KBi_2$ ,  $NaAu_2$ ,  $ZrW_2$ ,  $TiCo_2$ ,  $CaAl_2$ ,  $MgNiZn$ , den  $MgZn_2$ -Typ noch  $FeBe_2$ ,  $CrBe_2$ ,  $MnBe_2$ ,  $VBe_2$ ,  $ReBe_2$ ,  $MoBe_2$ ,  $WBe_2$ ,  $CaMg_2$ ,  $TiFe_2$ ,  $WFe_2$ , den  $MgNi_2$ -Typ noch  $MgCuAl$  und  $TiCo_2$ .

Von den anderen Legierungsgruppen, insbesondere auch von der Hume-Rotheryschen, unterscheidet sich die Lavessche sehr deutlich dadurch, daß ihre Komponenten in zunächst ganz regelloser Weise über das ganze periodische System der Elemente zerstreut sind (vgl. Tab. I). Irgend eine Erweiterung der Hume-Rotheryschen Regel, die die Existenz dieser Verbindungen erklären könnte, kommt daher sicher nicht in Frage. Wie Laves betont hat, verlangt der Gittertyp der Laves-Phasen von der Zusammensetzung  $AB_2$  bei dichter Packung, daß der Radius des  $A$ -Atoms sich zu dem des  $B$ -Atoms wie 1,2:1 verhalte. Wie man aber am experimentellen Material leicht sieht, ist diese Bedingung nicht hinreichend für die Bildung der Laves-Phasen. Trotz jahrelanger Bemühungen war es bisher nicht möglich, die für den Bau dieser Gitter maßgebenden Kräfte zu verstehen und im Zusammenhang damit eine solche hinreichende Bedingung auch nur in Umrissen anzugeben. Erst eine eingehende physikalische Analyse des empirischen

Tab. I. Verteilung der Laves-Phasen bildenden Elemente über das periodische System.

<u>Li</u>												<u>Be</u>		
<u>Na</u>												<u>Mg</u>	<u>Al</u>	<u>Si</u>
<u>K</u>	<u>Ca</u>	<u>Sc</u>	<u>Ti</u>	<u>V</u>	<u>Cr</u>	<u>Mn</u>	<u>Fe</u>	<u>Co</u>	<u>Ni</u>	<u>Cu</u>	<u>Zn</u>	<u>Ga</u>	<u>Ge</u>	<u>As</u>
<u>Rb</u>	<u>Sr</u>	<u>Y</u>	<u>Zr</u>	<u>Nb</u>	<u>Mo</u>	<u>Ma</u>	<u>Ru</u>	<u>Rh</u>	<u>Pd</u>	<u>Ag</u>	<u>Cd</u>	<u>In</u>	<u>Sn</u>	<u>Sb</u>
<u>Os</u>	<u>Ba</u>	<u>Se</u>	<u>Hf</u>	<u>Ta</u>	<u>W</u>	<u>Re</u>	<u>Os</u>	<u>Ir</u>	<u>Pt</u>	<u>Au</u>	<u>Hg</u>	<u>Tl</u>	<u>Pb</u>	<u>Bi</u>
<u>Ra</u>	<u>Ac</u>	<u>Th</u>	<u>Pa</u>	<u>U</u>										
A-Komponenten										B-Komponenten				

Materials, die von G. E. R. Schulze im Stuttgarter K. W. I. für Metallforschung durchgeführt wurde, ließ dieses Ziel erreichen und hat es erlaubt, auch die grundsätzliche kristallchemische Frage zu beantworten, warum Verbindungen dieser Bindungsart nur bei der Zusammensetzung  $AB_2$  und nur in den Lavesschen Gittertypen auftreten.

### I. Empirische Analyse der Bindungsverhältnisse.

Über die Durchführung der Analyse wurde an anderer Stelle ausführlich berichtet<sup>1)</sup>; hier sollen nur ihre Grundlagen und Ergebnisse dargestellt werden. Die oben erwähnte Streuung der Komponenten über das ganze periodische System ließ darauf schließen, daß irgendwelche speziellen Elektronenkonfigurationen, wie sie nur durch quantenmechanische Einzelrechnung zu ermitteln sind, nicht in Frage kommen, sondern daß Bindungen maßgebend sind, die auch sonst im metallischen Gebiet, insbesondere bei Elementen, vorhanden sind. Unter dieser Voraussetzung kann man oft eine um so stärkere Bindung zwischen zwei Atomen annehmen, je kleiner ihr röntgenographisch zu messender Abstand im Vergleich zum Atomradius ist. So hat sich gezeigt, daß die *B*-Atome der  $AB_2$ -Gitter durchweg etwas kleineren Abstand voneinander haben, also stärker aneinander gebunden sind als im elementaren Gitter der Koordinationszahl zwölf. Dagegen gilt dies nicht für die *A*-Atome; diese sind in einzelnen Fällen sogar weiter voneinander entfernt als im elementaren Zustand.

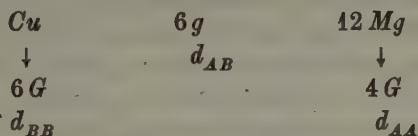
Aus dem letztgenannten Befund ist nun zu schließen, daß noch ein weiterer, bisher unbekannter Bindungseffekt für das Zustandekommen der Verbindungen verantwortlich zu machen ist. Nach dem zweiten Hauptsatz der Wärmelehre muß ja die Bildungswärme des Verbindungsgitters größer sein als die (entsprechend der Zusammensetzung gemittelte) der Elemente; in etwas allgemeinerer Ausdrucksweise heißt das, die Bindung im Gitter der Verbindung muß insgesamt gerechnet stärker sein als die im Gitter der Elemente. Wenn nun nur die Bindung der *B*-Atome untereinander stärker ist als im Element (wobei die Verminderung der Koordinationszahl noch gar nicht in Rechnung gezogen ist), die der *A*-Atome aber schwächer, so wird zunächst die gesamte Bindung etwa gleich stark wie in den Elementgittern sein, also die Stabilität der Verbindung noch nicht gesichert sein. Auf denselben Schluß führt auch die Beobachtung, daß das Auftreten der Laves-Phasen nicht nur von der Natur des *B*-Atoms, sondern auch von der des *A*-Atoms bedingt wird, und daß eine Atomart, die ein »gutes *B*-Atom« ist, nicht immer auch als *A*-Atom vorkommt und umgekehrt. So tritt das Aluminium zwar als *B*-, nicht aber als *A*-Atom auf, bei den Alkalimetallen ist es umgekehrt (vgl. Tab. I).

Da die Abstände zwischen *A*- und *B*-Atom in den Laves-Phasen meist etwas größer sind als den auf die Koordinationszahl zwölf be-

1) G. E. R. Schulze, Z. Elektrochem. **45** (1939) 849.

zogenen Atomradien entspricht, kommt eine Verstärkung der Bindung zwischen den einzelnen Atompaaren  $A - B$  ebenfalls nicht in Frage. Insbesondere zeigt diese Abstandsvergrößerung sehr deutlich, daß auch eine schwache Heteropolarität bei der Bildung der Laves-Phasen ausgeschlossen ist; jede Heteropolarität hat ja wegen der dadurch hervorgerufenen Coulombschen Kräfte eine Abstandsverkürzung zwischen den ungleichartigen Atomen zur Folge<sup>1) 2)</sup>.

Von den einzelnen Bindungen im Gitter der Laves-Phasen ist also höchstens die zwischen den  $B$ -Atomen verstärkt. Trotzdem kann die Gesamtbindung im Verbindungsgitter stärker sein als in dem der Elemente, wenn nämlich die Gesamtzahl der Bindungen größer ist als dort. Diese Zahl ist einfach geometrisch zu bestimmen als die Zahl der zwischen je zwei unmittelbar benachbarten Atomen zu ziehenden Bindungsstriche; im metallischen Gebiet, wo es keine Absättigung gibt, sondern ein Atom alle seine Nachbarn gleichstark anzieht<sup>3)</sup>, werden alle diese Bindungen betätigt. Nun ist der Bauplan der Laves-Phasen in der Ausdrucksweise von Laves<sup>4)</sup>



Dabei ist wohl zu beachten, daß der Abstand  $d_{AA}$  bzw.  $d_{BB}$  der  $A$ - bzw.  $B$ -Atome untereinander in der Größenordnung des Abstands  $d_{AB}$  zwischen  $A$ - und  $B$ -Atomen ist (während bei den Gittertypen der Salze der letztere wesentlich kleiner ist als die beiden ersteren). Es sind daher bei der Abzählung der Bindungsstriche zwischen unmittelbaren Nachbarn auch die zwischen den  $A$ - und  $B$ -Atomen selbst zu zählen. So ergibt sich, wie man leicht sieht, die Zahl der Bindungsstriche je Atom in den Laves-Phasen zu

$$\frac{1}{2} \cdot \frac{1}{3} (16 + 2 \cdot 12) = \frac{13\frac{1}{3}}{2}.$$

1) Vgl. die Fälle von teilweise heteropolarer Bindung: U. Dehlinger, Z. Elektrochem. **41** (1935) 551.

2) Nach U. Dehlinger, Chemische Physik der Metalle, ist in allen anderen Legierungsgruppen eine schwache, oft nur als »Polarisation« zu bezeichnende Heteropolarität zu bemerken. Die Legierungen mit Laves-Phasen sind also vermutlich die einzigen, bei welchen keine Spur von Heteropolarität, also rein metallische Bindung, vorliegen kann.

3) Siehe H. Fröhlich, Elektronentheorie der Metalle, Berlin 1936.

4) Z. Kristallogr. **73** (1930) 248.



Demgegenüber ist für ein Gitter aus einer Art von Atomen die größtmögliche Koordinationszahl bekanntlich zwölf, also die Zahl von Bindungsstrichen je Atom höchstens sechs. Die Zahl der Bindungen in den Laves-Phasen ist also größer als in den Gittern der Elemente, und wir werden nach dem oben gesagten vermuten, daß die dadurch hervorgerufene Verstärkung der Gesamtbindung entscheidend ist für die thermodynamische Stabilität der Laves-Phasen, also die Vermehrung der Bindungen gegenüber der Koordinationszahl zwölf das wesentliche Bauprinzip der Laves-Gitter ist.

## II. Deduktive Ableitung des Gittertyps und der stöchiometrischen Zusammensetzung.

Wie die empirische Analyse ergeben hat, sind die Bindungsverhältnisse der Laves-Gruppe dadurch gekennzeichnet, daß einmal eine rein metallische Bindung, ohne jede Heteropolarität oder Polarisierung vorliegt, also sich jedes Atom in hochsymmetrischer Lage befindet, und daß weiter die Gesamtzahl der Bindungsstriche je Atom größer als sechs, also die »mittlere Koordinationszahl« größer als zwölf ist. Um nun zu beweisen, daß diese beiden Eigenschaften wesentliche Bauprinzipien der Laves-Phasen sind, soll im folgenden gezeigt werden, daß sich aus diesen beiden Forderungen strukturtheoretisch eindeutig das Raumgitter und die stöchiometrische Zusammensetzung der Laves-Phasen ableiten läßt.

Wir fassen dazu die beiden Forderungen etwas genauer ab: 1. Damit keine Polarisierung entsteht, also das auf ein Atom wirkende Feld möglichst gleichförmig ist, muß die Eigensymmetrie jedes besetzten Punktes im Gitter so groß sein, daß mindestens ihre allgemeine Flächenform eine geschlossene Form ist<sup>1)</sup>. Außerdem soll jeder besetzte Punkt von mehr als zwei Punkten gleicher Besetzung in gleichem Abstand umgeben sein. Diese umgebenden Punkte sollen nicht in einer Ebene liegen. 2. Wenn die »mittlere Koordinationszahl« größer als zwölf sein soll, so muß offensichtlich die wirkliche Gesamtkoordinationszahl, d. h. die Zahl der nächsten Nachbarn aus beiden Atomsorten, mindestens bei einer Atomart größer als zwölf sein. Diese Atome nennen wir *A*-Atome und fordern somit:

a) Ein *A*-Atom soll von zusammen mehr als zwölf *A*- und *B*-Atomen je in gleichem Abstand unmittelbar umgeben sein.

1) Siehe die Tab. V in P. Niggli, Geometrische Kristallographie des Diskontinuums, Leipzig 1919. Für uns in Betracht kommen alle Eigensymmetrien dieser Tabelle von  $D_3$  ab, außerdem  $F$ ,  $V_h$  und  $C_{3v}$ .

Diese Forderung genügt aber noch nicht, um eine hohe Zahl von Bindungsstrichen je Atom zu sichern. Man sieht das deutlich an dem Beispiel der Struktur des  $CaB_6$ <sup>1)</sup>, wo die Koordinationszahl des  $Ca$  24 ist und trotzdem die Zahl der Bindungsstriche nur  $\frac{1}{2} \cdot \frac{48}{7}$ ; ähnlich ist beim Flußspattyp von  $CaF_2$  (Typ C 4) jedes  $Ca$ -Atom von 20  $Ca$ - und  $F$ -Atomen umgeben und trotzdem die Zahl der Bindungsstriche zwischen unmittelbaren Nachbarn nur  $\frac{1}{2} \cdot \frac{16}{3}$ . Wie man leicht sieht, rührt dies davon her, daß in den beiden letzteren Fällen, wie es für heteropolare Gitter selbstverständlich ist, die Abstände  $d_{AA}$  und  $d_{BB}$  der  $A$ - bzw.  $B$ -Atome voneinander etwa doppelt so groß sind als die Abstände zwischen  $A$  und  $B$ , und deshalb bei der Abzählung der »physikalischen« Bindungsstriche nicht berücksichtigt werden dürfen. Wir verlangen deshalb für die Laves-Gitter noch:

b) Es soll sein  $d_{AB} \cong \frac{1}{2}(d_{AA} + d_{BB})$ .

Die Abweichungen von der Gleichheit sollen höchstens  $\pm 10\%$  sein. Die Forderungen 2a und b zusammen sind die strukturtheoretische Übersetzung der physikalischen Forderung: Die  $A$ -Atome sollen von mehr als zwölf Nachbarn in nahezu normalen, d. h. durch Addition der Atomradien zu berechnenden, Abständen<sup>2)</sup> umgeben sein. Die zulässigen Abweichungen von dem Gleichheitszeichen in 2b ergeben sich daraus durch energetische Abschätzungen (vgl. Abschnitt III).

Wenden wir die Forderung 1 auf die  $A$ -Atome allein an, so ergibt sich, daß diese untereinander ein hochsymmetrisches, räumliches Gitter bilden müssen. Wir betrachten diese Gitter geordnet nach steigender Koordinationszahl. Die Koordinationszahl zwei ergibt bei hoher Symmetrie nur geradlinige Ketten, also kein räumliches Gitter<sup>3)</sup>; die von Laves<sup>4)</sup> aufgefundenen Kugelpackungen der Koordinationszahl drei erfüllen die Forderung 1 nicht. Die kleinstmögliche Koordinationszahl der  $A$ -Atome untereinander ist also vier. Elementare Gitter mit dieser Koordinationszahl sind das Diamantgitter (Typ A 4), das Wurtzitgitter (ohne Unterscheidung der beiden Atomarten, Typ A 10) und die Gitter

1) Strukturbericht Bd. II S. 308 u. Bd. III, S. 334.

2) Wegen 2b gilt nämlich  $\frac{1}{2}(d_{AA} + d_{BB}) \cong r_A + r_B$  ( $r$  = Atomradius), also auch  $d_{AB} \cong r_A + r_B$ .

3) Legt man trotz der dabei eintretenden Polarisierung die  $A$ -Atome in solche Ketten, so führt die Forderung 2 zum  $CuAl_2$ -Gitter, wenn auch nicht ganz so eindeutig. Dieses Gitter besitzt je Atom genau ebenso viele Bindungsstriche wie die Laves-Gitter, ist aber nicht mehr hochsymmetrisch. Läßt man Flächengitter der  $A$ -Atome zu, so kann man alle sonstigen Forderungen durch den  $AlB_2$ -Typ (C 32) erfüllen.

4) F. Laves, Z. Kristallogr. 82 (1932) 1.

der verschiedenen *SiC*-Formen (Typen *B* 5—7, aber ohne Unterscheidung zwischen *Si* und *C*), schließlich die von La ves gefundene Kugelpackung in der Raumgruppe  $O^8$ .

Wir betrachten zuerst das Diamantgitter<sup>1)</sup>. Es gehört bei höchster Symmetrie zur Raumgruppe  $O_h^7$ ; seine Punkte haben darin die Eigensymmetrie  $T_d$ , ihre Zähligkeit innerhalb der Grundzelle ist 8. Für die *B*-Atome bleibt in dieser Raumgruppe als einzige Lage, welche zunächst die Forderungen 1 und 2b befriedigt, die 16 zählige Lage ohne Freiheitsgrad mit den Koordinaten

$$\begin{array}{llll} \frac{1}{8} & \frac{1}{8} - \frac{3}{8}; & \frac{1}{8} - \frac{3}{8} & \frac{1}{8}; & \frac{3}{8} & \frac{1}{8} & \frac{1}{8}; & \frac{3}{8} & \frac{3}{8} & \frac{3}{8} \\ \frac{1}{8} - \frac{1}{8} + \frac{3}{8}; & \frac{1}{8} & \frac{3}{8} - \frac{1}{8}; & \frac{3}{8} & \frac{1}{8} - \frac{1}{8}; & \frac{3}{8} - \frac{3}{8} & \frac{3}{8} \\ -\frac{1}{8} & \frac{1}{8} + \frac{3}{8}; & -\frac{1}{8} & \frac{3}{8} & \frac{1}{8}; & \frac{3}{8} - \frac{1}{8} & \frac{1}{8}; & -\frac{3}{8} & \frac{3}{8} & \frac{3}{8} \\ -\frac{1}{8} - \frac{1}{8} - \frac{3}{8}; & -\frac{1}{8} - \frac{3}{8} - \frac{1}{8}; & -\frac{3}{8} - \frac{1}{8} - \frac{1}{8}; & -\frac{3}{8} - \frac{3}{8} - \frac{3}{8}. \end{array}$$

Die ersten 12 der angeschriebenen Lagen umgeben das im Nullpunkt liegende *A*-Atom im gleichen Abstand, der die Größe  $a \cdot \sqrt{\frac{11}{8}}$  hat (*a* Kantenlänge der Grundzelle). Der Abstand der *A*-Atome voneinander in der Diamantstruktur ist  $a\sqrt{\frac{3}{4}}$ , der der *B*-Atome in der angeschriebenen Lage untereinander ist  $a\sqrt{\frac{2}{4}}$ ; es ist also die Bedingung 2b befriedigt. Insgesamt ist jedes *A*-Atom von 12 + 4 *A*- und *B*-Atomen umgeben, die Forderung 2a ist also ebenfalls erfüllt. Andere Lagen der Raumgruppe erfüllen die Forderungen nicht; damit ist gezeigt, daß nur die Zusammensetzung  $AB_2$  und nur der Gittertyp des  $MgCu_2$ , also z. B. auch kein ternärer Gittertyp in Frage kommt.

Besetzen die *A*-Atome anstatt des Diamantgitters die Lagen der Wurtzit- oder *SiC*-Gitter, so haben wir die hexagonale Raumgruppe  $D_{6h}^4$  zu betrachten. Hierbei zeigt sich, daß die Lagen der *A*-Atome nicht der Symmetrieforderung 1 entsprechen. Wenn wir aber dem noch verfügbaren Achsenverhältnis  $c/a$  den bekannten Kugelpackungswert 1,63, und dem bei den Lagen der *A*-Atome auftretenden Parameter den Wert  $v = \frac{1}{16}$  geben, erhält zwar nicht das ganze Gitter, aber doch die erste Sphäre der die *A*-Atome umgebenden Nachbarn eine höhere, der Forderung 1 genügende Eigensymmetrie. Ebenso können wir dann durch geeignete Wahl eines weiteren Parameters Lagen für die *B*-Atome bestimmen, die den Forderungen 2 genügen und deren Nachbarschaft in erster Sphäre die erforderliche Symmetrie besitzt. So erhält man den  $MgZn_2$  und  $MgNi_2$ -Typ. Auch hier ergibt sich stets nur die Zusammensetzung  $AB_2$ . Entsprechend dem Umstand, daß in diesen

1) Siehe P. Niggli, l. c.

hexagonalen Typen die Forderung 1 nicht für das ganze Gitter, sondern nur für die Nachbarschaft erster Sphäre erfüllt ist, ist mit schwachen Polarisationen zu rechnen, wie sie in der Tat sich an kleinen Abweichungen vom Achsenverhältnis  $c/a = 1,633$  bemerkbar machen.

Die oben erwähnte Raumgruppe  $O^8$ , in der für die  $A$ -Atome eine Kugelpackung der Koordinationszahl vier mit der Eigensymmetrie  $V$  möglich wäre, liefert keine weiteren, den Bedingungen 1 und 2b folgenden Lagen für die  $B$ -Atome. Weitere hochsymmetrische Gitter der Koordinationszahl vier für die  $A$ -Atome gibt es nicht.

Die Koordinationszahlen 5, 7, 9, 10 und 11 für die  $A$ -Atome widersprechen der Forderung 1. Um auch noch die Koordinationszahlen 6 und 8 auszuschließen, machen wir folgende Überlegung: Die Forde-

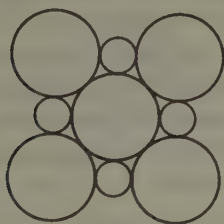


Fig. 1.

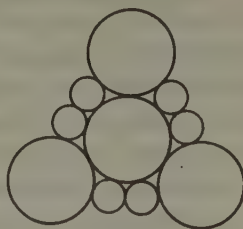


Fig. 2.

rung 2b, angewandt auf die ein  $A$ -Atom in erster Sphäre umgebenden  $A$ - und  $B$ -Atome, verlangt für diese die in Fig. 2 im Gegensatz zu Fig. 1 schematisch angedeutete Anordnung, verlangt also, daß jedes  $A$ -Atom auf dieser Sphäre seine eigenen  $B$ -Atome um sich versammelt hat.

Damit ein  $A$ -Atom in zwei Dimensionen allseitig von  $B$ -Atomen umgeben sei, braucht man mindestens drei  $B$ -Atome; es muß also die Zahl  $k_{AB}$  der ein  $A$ -Atom in erster Sphäre umgebenden  $B$ -Atome mindestens gleich  $3 \cdot k_{AA}$  sein, wo  $k_{AA}$  die Zahl der ein  $A$ -Atom umgebenden  $A$ -Atome ist. Für  $k_{AA} = 4$  wird  $k_{AB} = 12$ , für  $k_{AA} = 6$  muß aber  $k_{AB}$  mindestens gleich 18 sein. Für die weitere Diskussion können wir uns zunächst auf kubische Raumgruppen beschränken, da die Koordinationszahl 6 und 8 bei Erfüllung der Forderung 1 stets auf diese Symmetrie führt. Wie man aus Tab. IV bei Niggli, l. c., sieht, verlangt die Forderung 1 stets Punktlagen ohne Freiheitsgrade. Nun ist die feinste Unterteilung der Grundzelle für solche Lagen die in Achtel. Wenn wir also die  $A$ -Atome in den Nullpunkt und in Lagen mit Koordinaten  $\frac{1}{4}$  usw. legen, so müssen wir zur Erfüllung der Forderung 1 die  $B$ -Atome in Lagen mit den Koordinaten  $\frac{1}{8}, 0, 0$  oder  $\frac{1}{8}, \frac{1}{8}, 0$ , oder  $\frac{1}{8}, \frac{1}{8}, \frac{1}{8}$ , oder  $\frac{1}{8}, \frac{1}{8}, \frac{3}{8}$



legen; die Entfernung der Lage  $\frac{1}{8}, \frac{2}{8}, \frac{3}{8}$  vom Nullpunkt wäre gegenüber der Entfernung der Lage mit  $\frac{1}{4}$  usw. schon zu groß, um eine Erfüllung der Forderung 2b zu ermöglichen.

Die Gesamtzahl der Punkte, die den Nullpunkt im selben Abstand wie der Punkt  $\frac{1}{8}, \frac{2}{8}, \frac{3}{8}$  umgeben, ist 24; wie man aus der  $MgCu_2$ -Struktur sieht, die ja auch schon eine dichte Packung darstellt, werden durch die zwischengelagerten vier *A*-Atome zwölf von ihnen aus ihren Lagen verdrängt. Wenn wir statt dessen sechs oder gar acht *A*-Atome einlagern würden, so wäre es sicher unmöglich, noch 18 oder mehr *B*-Atome in derselben Sphäre unterzubringen. Es ist also zu schließen, daß die Koordinationszahl vier für die *A*-Atome die größte ist, welche noch die Forderungen 1 und 2 für das Gitter ermöglicht.

Es ist noch zu fragen, ob es nicht möglich ist, die Forderung 1 durch Lagen mit Freiheitsgraden in kubischen oder nichtkubischen Raumgruppen zwar nicht vollständig, aber ähnlich wie beim  $MgZn_2$ -Typ für die nächste Umgebung zu erfüllen. In all diesen Fällen müssen die Nachbarn jedes besetzten Punkts auf den Ecken eines hochsymmetrischen Körpers liegen. Da nun die Umgebung dieser Ecken selbst wieder hochsymmetrisch sein soll, müssen alle diese Körper in hochsymmetrischer Weise aufeinandergepackt sein; sie können also z. B. nicht in Form einer Schraube angeordnet sein. Wäre die Symmetrie der Anordnung der Nachbarkörper um einen Körper dieselbe wie die des Körpers selbst, so wäre die Forderung 1 vollständig erfüllt und wir kämen auf die bisher besprochenen Fälle zurück. Die  $MgZn_2$ -ähnlichen Fälle entstehen demgegenüber dadurch, daß die Symmetrie der Anordnung der Nachbarkörper etwas anders ist als die des zentralen Körpers; dieser Symmetriewechsel beim Übergang vom Zentralkörper zu den Nachbarkörpern darf aber nicht so groß sein, daß er die Gesamtzahl der Nachbarkörper beeinflusst, denn das hätte mindestens für einzelne besetzte Ecken des zentralen Körpers eine unzulässige Erniedrigung auch der lokalen Symmetrie zur Folge. Daher muß sich der erwähnte Symmetriewechsel wieder aufheben lassen durch Drehung einzelner Schichten um Achsen, die durch den Mittelpunkt des Zentralkörpers gehen, ganz ähnlich wie sich der  $MgZn_2$ -Typ in den  $MgCu_2$ -Typ überführen läßt. Zu jedem Typ, der so wie  $MgZn_2$  die Forderung 1 nur lokal erfüllt, muß es daher einen vollständig hochsymmetrischen Typ mit den gleichen Koordinationszahlen geben. Da wir nun aber oben gezeigt haben, daß der  $MgCu_2$ -Typ der einzige, die Forderungen erfüllende vollständig hochsymmetrische Typ ist, kann es außer den mit ihm homöotekten  $MgZn_2$ - und  $MgNi_2$ -Typen auch keine weiteren nur lokal hochsymmetrischen Typen geben.

Es ist somit bewiesen, daß die Forderung nach hoher Symmetrie und einer mittleren Koordinationszahl größer als zwölf<sup>1)</sup> nur durch die Zusammensetzung  $AB_2$  und nur durch den  $MgCu_2$ -Typ und die mit ihm homöotekten hexagonalen Typen erfüllt wird.

### III. Chemie der Laves-Phasen.

Wir untersuchen im folgenden auf Grund unserer Kenntnis der Bindungsverhältnisse, welche Elemente befähigt sein werden, miteinander Laves-Phasen zu bilden. Es sei dazu bemerkt, daß der größte Teil dieser Überlegungen in umgekehrter Richtung von G. E. R. Schulze bei seiner empirischen Analyse angestellt und anderweitig veröffentlicht wurde<sup>2)</sup>. Das folgende ist daher nur eine kurze Zusammenfassung.

Zunächst fordert der Gittertyp, daß  $d_{AA}:d_{BB} = \sqrt{3}:\sqrt{2} = 1,225$  ist. Es können also nur Elemente miteinander Laves-Phasen bilden, deren Atomradienverhältnis ungefähr diesen Wert hat. In der Tat finden sich binäre<sup>3)</sup> Laves-Phasen nur<sup>4)</sup> bei einem Atomradienverhältnis zwischen 1,135 und 1,38. Insbesondere können schon aus diesem Grund die Elemente der in der Einleitung erwähnten Mischungsgruppe I und der Hume-Rotheryschen Gruppe im allgemeinen keine Laves-Phasen miteinander bilden; daher besteht dann in der Mischungsgruppe I z. B. bei  $Ag-Cu$  eine Mischungslücke.

Wie schon erwähnt, ist diese Atomradienregel nicht hinreichend, um die Eignung der Elemente zur Bildung von Laves-Phasen zu beurteilen. Z. B. sind  $Pb$  und  $Al$  überhaupt nicht legierbar, sind also sicher thermodynamisch nicht imstande, eine Laves-Phase zu bilden, obgleich das Atomradienverhältnis stimmt. Um weitere Bedingungen zu finden,

1) Auf die Bedeutung der in dieser Forderung enthaltenen Teilforderung 2b, d. h. der Abstandsverhältnisse, für den  $MgCu_2$ -Typ haben schon P. Niggli und E. Brandenberger, Z. Kristallogr. **79** (1931) 427 hingewiesen.

2) Z. Elektrochem. **45** (1939) 849.

3) Bei der ternären Phase  $MgAlAg$  ist das Radienverhältnis nur 1,12. Jedoch ist die Stabilität dieser Phase nach Schulze (l. c.) wesentlich durch die bei binären nicht mögliche Hume-Rotherysche Affinität zwischen  $Al$  und  $Ag$  verstärkt.

4) Mit Ausnahme von  $WFe_2$  und  $FeBe_2$ , wo das Verhältnis 1,11 bzw. 1,12 ist. Diese beiden Fälle unterscheiden sich aber von den sonstigen dadurch, daß das Achsenverhältnis  $c/a < 1,63$  ist, was das Auftreten einer Polarisation zeigt. Die dadurch hervorgerufene Verstärkung der Bindung kann dann auch anomale Atomradienverhältnisse überbrücken. Insbesondere zeigt die Parameterbestimmung bei  $WFe_2$ , daß deutliche  $W$ -Paare gebildet sind, was auf einer auch sonst erkenntlichen besonderen Fähigkeit des  $W$ -Atoms zu solcher Paarbildung beruht (vgl. U. Dehlinger, Chemische Physik der Metalle, l. c.)

beachten wir folgendes: Der Gittertyp von  $MgCu_2$  verlangt, daß nicht nur das oben angegebene Verhältnis zwischen  $d_{AA}$  und  $d_{BB}$  besteht, sondern daß auch genau gilt

$$d_{AB} : \frac{1}{2}(d_{AA} + d_{BB}) = 1,05 : 1.$$

Wie aber die experimentell bestätigte Additivität der Atomradien beweist, würde bei gegenseitiger Unabhängigkeit der Abstände sich eine Größe  $d_{AB}$  einstellen, welche der Beziehung genügt

$$d_{AB} = \frac{1}{2}(d_{AA} + d_{BB}).$$

Da der Gittertyp dies nicht zuläßt, muß  $d_{AB}$  etwas größer und  $d_{AA}$  oder  $d_{BB}$  etwas kleiner werden als bei völlig freier Einstellung, d. h. genauer Gültigkeit der Atomradien. Wie nach Abschnitt I die Erfahrung zeigt, erfolgt der Ausgleich so, daß  $d_{AA}$  im Durchschnitt normal bleibt, während  $d_{BB}$  immer kleiner,  $d_{AB}$  etwas größer wird als nach den Atomradien zu erwarten wäre. Da die Normaleinstellung sicher dem Energieminimum für die Einzelbindung entspricht, hat diese Abstandsveränderung eine gewisse Verkleinerung der Bindungswärme, d. h. der thermodynamischen Stabilität der Verbindung zur Folge, die durch die Zunahme der Zahl der Bindungsstriche nicht kompensiert werden kann, wenn sie zu groß ist. Man könnte demnach vermuten, daß einfach die Kompressibilität der  $B$ -Atome für ihre Befähigung, eine Laves-Phase zu bilden, eine Rolle spiele. Dies wird aber durch die Erfahrung nicht bestätigt; vielmehr muß die Bindungsfunktion der  $B$ -Atome etwa die Form der Fig. 3 haben, damit auch bei größeren Abstandsverkürzungen keine zu

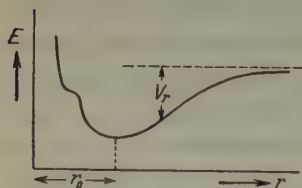


Fig. 3. Bindungsenergie  $E$  als Funktion des Abstandes  $r$ .  $V_r$  ist die Bindungswärme je Atompaar.  $r_0$  der normale Atomabstand.

große Verringerung der Bildungswärme eintritt. Wir kommen so zu der durch das experimentelle Material gut bestätigten Annahme: Zum Eintritt als  $B$ -Atome in die Laves-Phasen sind besonders befähigt solche Atome, deren zweitäußerste Elektronenbahnen ebenfalls Bindungen betätigen können, die dann bei der Abstandsverkürzung ins Spiel treten. Das sind solche Atome, bei welchen die Bahn- und Spinnomente der zweitäußersten Elektronenbahnen nicht vollständig gegenseitig kompensiert sind. Da-

nach sind z. B. die Alkalimetalle nicht als  $B$ -Atome brauchbar, weil ihre zweitäußerste Elektronenbahn ja zu einer Edelgasschale gehört, ebenso das Silber, während bei Kupfer und Gold im Metallzustand



ja bekanntlich diese Edelgasschale stark aufgelockert ist, so daß diese beiden Elemente gute *B*-Atome abgeben<sup>1)</sup>.

Wenn ein Atom als *A*-Atom eintreten soll, so muß es die mit einer Erhöhung der Koordinationszahl von 12 auf 16 verknüpfte Abstandsvergrößerung ohne Verminderung der Bindungsfestigkeit ertragen. Ein solcher Übergang von kleinerer zu größerer Koordinationszahl ist aber allgemein kennzeichnend für den Übergang von homöopolarer zu metallischer Bindung. Es werden daher diejenigen Atome gute *A*-Atome sein, welche auch als Elemente besonders zu metallischer Bindung neigen. Allgemein gesagt sind das diejenigen Elemente, die nicht in der rechten oberen Ecke des in Tab. I wiedergegebenen periodischen Systems stehen. Quantitativ kann man nach Borelius den reziproken Wert der ersten Anregungsspannung des Atoms als Maß für die Befähigung zu metallischer Bindung ansehen; es müssen ja bei der Bildung des Metall-Elektronengases nicht nur die Grundterme, sondern auch die höheren Terme teilweise besetzt sein<sup>2)</sup>. In der Tat zeigt sich beim Vergleich von Legierungen mit gleichen *B*-Elementen, daß für *A*-Elemente mit hoher Anregungsspannung Unmischbarkeit eintritt, während *A*-Elemente mit niedriger Anregungsspannung Laves-Phasen ergeben. Z. B. existiert die Laves-Phase  $CaMg_2$ , während  $Na-Mg$  unmischbar ist; die Anregungsspannung des *Ca* ist 1,8 und die des *Na* 2,1 Volt.

Das gesamte experimentelle Material spricht deutlich dafür, daß diese — allerdings heute noch nicht ganz genau ausdrückbare — Bedingung zusammen mit der Atomradienbedingung hinreichend für die *A*-Atome in den Laves-Phasen ist. Damit ist aber auch bewiesen, daß die thermodynamische Stabilität der Laves-Phasen entscheidend durch die hohe Koordinationszahl der *A*-Atome bestimmt wird.

---

1) Da die Koordinationszahl der *B*-Atome untereinander nur 6 ist, ist der Einfluß der Abstandsverkürzung auf die Stabilität verhältnismäßig klein. Würde sich aus unseren strukturtheoretischen Forderungen eine größere Koordinationszahl für die *B*-Atome untereinander ergeben, so würden sich Laves-Phasen nur in viel spezielleren Fällen bilden können. Daher ist die kleine Koordinationszahl des *B*-Gitters zwar nicht entscheidend für den Bau, aber doch wichtig für die Stabilität der Laves-Phasen.

2) Bei Atomen mit mehr als einem Valenzelektron wird die erste Anregungsspannung genau genommen nicht allein in Frage kommen, da ja alle Valenzelektronen an der Bildung des Elektronengases beteiligt sind. Da aber die notwendigen Daten nicht alle bekannt sind, ist eine genauere Abschätzung der »Fähigkeit zur Elektronengasbildung« heute nicht ohne weiteres möglich. Besonders stark wird sich der Fehler bei den Elementen mit drei Valenzelektronen, wie Aluminium, geltend machen.



### Zusammenfassung.

1. Wie eine Analyse der Atomabstände ergibt, ist in den Laves-Phasen der Zusammensetzung  $AB_2$  allgemein höchstens die Bindung zwischen je zwei  $B$ -Atomen gegenüber der im Elementgitter verstärkt, während die Einzelbindung zwischen  $A$ - und  $B$ -Atomen ein wenig schwächer als bei metallischer Bindung der Koordinationszahl 12 ist. Der letztere Befund schließt jede Heteropolarität aus.

2. Laves-Phasen können von Komponenten aus dem ganzen periodischen System gebildet werden; spezielle Elektronenkonfigurationen kommen daher als Ursache der Verbindungsbildung nicht in Frage. Die hohe Symmetrie der Gitter zeigt, daß auch keine Polarisierung vorhanden ist. Als Ursache der Stabilität der Verbindungen bleibt somit nur noch eine bisher nicht beachtete und auch nur bei reiner Nebenvalenzbindung vorhandene Möglichkeit: Eine Vermehrung der Zahl der Bindungen, d. h. eine dichtere Packung, als sie bei Elementen überhaupt möglich ist.

3. Die Forderungen, ein Gitter zu finden, dessen Atomlagen hochsymmetrisch sind und dessen mittlere Koordinationszahl (doppelte Zahl der Bindungsstriche je Atom) größer als zwölf ist, führen strukturell eindeutig zum  $MgCu_2$ -Typ und den mit ihm homöotekten  $MgZn_2$ - und  $MgNi_2$ -Typen. Insbesondere ist mit diesen Forderungen nur die Zusammensetzung  $AB_2$  und keine andere verträglich; die stöchiometrische Zusammensetzung der Laves-Phasen ist also allein durch räumliche Verhältnisse bedingt.

4. Aus den beschriebenen Bindungsverhältnissen werden Bedingungen für Elemente hergeleitet, die befähigt sein sollen, als  $A$ - oder als  $B$ -Atom in die Laves-Phasen einzutreten. Aus der Tatsache, daß nicht diesen Bedingungen genügende Atome keine Laves-Phasen bilden, sondern vielfach unlegierbar sind, ist zu schließen, daß diese Bindungsverhältnisse, insbesondere die hohe Koordinationszahl des  $A$ -Atoms, ausschlaggebend für die Stabilität der Verbindungen sind.

Herrn Prof. Glocker danken wir für die dauernde Förderung der Arbeit.

Stuttgart, Kaiser-Wilhelm-Institut für Metallforschung.

Dresden, Physikalisches Institut der Technischen Hochschule.

Eingegangen am 15. Januar 1940.

# Symbole von Flächen, Kanten und Punkten im hexagonalen System.

Von G. Menzer, Berlin-Dahlem.

## Einleitung.

Für die Symbolisierung von Punkten, Kanten und Flächen gelten in der Kristallographie im allgemeinen folgende Definitionen:

Um die Koordinaten eines Gitterpunktes  $P$  anzugeben, wählt man im Kristallgitter drei Gittergeraden, die sich in einem Punkt schneiden, zu Koordinatenachsen und zieht vom Gitterpunkt  $P$  je eine Gerade parallel jeder Koordinatenachse bis zum Schnitt mit der einzigen Koordinatenebene, die der Geraden nicht parallel ist. Sind  $x_1, x_2, x_3$  diese drei Strecken<sup>1)</sup> und  $a_1, a_2, a_3$  die Gitterkonstanten der entsprechenden Achsen, so lauten die Koordinaten (oder Parameter) des Gitterpunktes  $P$ :

$$m_1 = x_1/a_1, \quad m_2 = x_2/a_2, \quad m_3 = x_3/a_3.$$

Hat ein Punkt teilerfremde ganze Zahlen  $u_1, u_2, u_3$  zu Koordinaten, so gelten sie auch als Indizes der Gittergeraden, die durch den Punkt und den Koordinatenursprung geht, und als Indizes jeder zu dieser Gittergeraden parallelen Kristallkante.

Eine Netzebene ist durch drei Punkte  $m'_1, 0, 0, \quad 0, m''_2, 0, \quad 0, 0, m'''_3$  bestimmt, in denen sie die Koordinatenachsen schneidet. Die Größen  $h_1 = 1/m'_1, \quad h_2 = 1/m''_2, \quad h_3 = 1/m'''_3$  werden als Indizes der Ebene bezeichnet.

Zwischen den Ebenenindizes, den Kantenindizes und den Punktkoordinaten bestehen folgende Beziehungen:

1. Die Netzebenengleichung  $h_1 m_1 + h_2 m_2 + h_3 m_3 = d$ , worin  $m_1, m_2, m_3$  die Koordinaten aller in der Netzebene ( $h_1 h_2 h_3$ ) liegenden Punkte sind und  $d$  eine dem Abstand der Ebene vom Ursprung proportionale Größe ist.

2. Als spezieller Fall der Netzebenengleichung die Zonengleichung  $h_1 u_1 + h_2 u_2 + h_3 u_3 = 0$ , die besagt, daß die Kante  $[u_1 u_2 u_3]$  in der Ebene ( $h_1 h_2 h_3$ ) liegt.

3. Steht eine Kante infolge der Kristallsymmetrie senkrecht auf einer Ebene, so haben Kante und Ebene die gleichen Indizes.

---

1) D. h. die im allgemeinen schiefwinkligen cartesischen Koordinaten des Punktes  $P$ .

4. Die Symbole (Koordinatentripel) zweier Punkte, die durch eine Symmetrioperation<sup>1)</sup> ineinander übergeführt werden können, unterscheiden sich nur durch Vertauschung der Koordinatenzahlen oder durch deren Vorzeichenwechsel oder durch beides. Dasselbe gilt für Kanten und Ebenen.

5. Aus diesem Grunde kann die Gesamtheit aller Punkte oder Kanten oder Flächen, die durch Symmetrioperationen ineinander überführbar sind, d. h. ein Punkt- oder Kantenkomplex oder eine Ebenenform, durch das Symbol irgend eines zum Komplex gehörenden Punktes oder einer Kante oder Fläche bezeichnet werden<sup>2)</sup>.

Von diesen Beziehungen versagen die dritte, die vierte und folglich auch die fünfte bei hexagonalen Kristallen<sup>3)</sup>. Für die Kristallstrukturbestimmung ist das fast bedeutungslos; deshalb finden dort stets die Kanten der Elementarzelle des hexagonalen Gitters als Koordinatenachsen Verwendung: zwei gleichwertige Achsen  $X_1$  und  $X_2$  bilden miteinander einen Winkel von  $120^\circ$  und stehen senkrecht auf der dritten Achse  $X_3$ , nämlich der sechs- oder dreizähligen Drehungsachse.

Nicht gleichgültig sind jedoch die Beziehungen 4 und 5 für die Symmetriellehre. Deshalb wurde schon frühzeitig nach einer Indizierungsweise gesucht, die eine Verbindung zwischen Symmetrie und Permutation der Indizes zuläßt. A. Bravais<sup>4)</sup> führte eine zusätzliche Koordinatenachse ein, die ebenfalls senkrecht auf  $X_3$  steht und mit  $X_1$  und  $X_2$  Winkel von  $120^\circ$  bildet. Die Ebenensymbole erhalten dadurch vier Indizes. Der Vorschlag hat sich allgemein durchgesetzt. Er ist aber nicht anwendbar auf Punkt- und Kantensymbole. Um ähnliche viergliedrige Symbole wie die Bravaisschen auch für Punkte und Kanten zu erzielen, wurde eine

1) Es genügt hier Drehungs- und Drehspiegelungsachsen, sowie Spiegelebenen zu benutzen, die durch den Ursprung gehen; bei Schraubenachsen, Gleitspiegelebenen und Symmetrieelementen, die nicht durch den Ursprung gehen, treten in den Koordinaten additive Konstanten auf.

2) Die Symbole der Ebenenformen werden zum Unterschied von Ebenensymbolen in gebrochene Klammern gesetzt  $\langle h_1 h_2 h_3 \rangle$ . Für die Symbole der Punkt- oder Kantenkomplexe gibt es keine besondere Kennzeichnung.

3) Alle möglichen 48 Permutationen der drei Indizes einschließlich der Vorzeichenwechsel führen zu einem kubisch-holoedrischen Komplex. Die Komplexe jeder Kristallklasse, deren Symmetrie in der kubisch-holoedrischen enthalten ist, lassen sich durch einen Teil der 48 Permutationen darstellen. Die Klassen des hexagonalen Systems weisen dagegen Symmetrieelemente auf, die in der kubischen Holoedrie nicht vorkommen: fünf Klassen besitzen eine sechszählige Drehungsachse und zwei eine Spiegelebene senkrecht zur dreizähligen Drehungsachse. Die Symbole der Punkte, Kanten, Ebenen, die durch diese zusätzlichen Symmetrieelemente erzeugt werden, können daher nicht unter den 48 Permutationen sein.

4) A. Bravais, Journ. de l'école polytechn. 20 (1851), H. 34, S. 120.

Reihe von Vorschlägen gemacht, die jedoch gegen die einfache Definition der Punktkoordinaten verstoßen. So definierten V. de Souza-Brandão<sup>1)</sup> und E. S. Fedorow<sup>2)</sup> die Punktkoordinaten als orthogonale Projektionen des Fahrstrahls zum Punkt auf die Koordinatenachsen; in einer späteren Arbeit benutzte E. S. Fedorow<sup>3)</sup> und in neuerer Zeit L. Weber<sup>4)</sup> vier Vektoren parallel den Koordinatenachsen als Punktkoordinaten. Abgesehen von der ungewöhnlichen Koordinatendefinition, erfüllt keiner dieser Vorschläge alle Forderungen, die an ein Indizierungssystem gestellt werden müssen. Insbesondere ist ihre Anwendung bei der Strukturberechnung mit Schwierigkeiten verbunden oder ganz unmöglich.

Die vorliegende Untersuchung zeigt, daß nur dann die für nichthexagonale Systeme übliche Definition der Punktkoordinaten für hexagonale Kristalle gültig bleibt und die Bedingungen 1 bis 5 erfüllt werden, wenn man die Möglichkeit schafft, Punkte, Kanten und Flächen auf zwei Koordinatensysteme  $X_1 X_2 X_3$  und  $X'_1 X'_2 X'_3$  zu beziehen. Von den Achsen der beiden Systeme fallen  $X_3$  und  $X'_3$  zusammen;  $X_1$  und  $X_2$  schließen einen Winkel von  $120^\circ$  ein.  $X_1, X'_2, X_3$  und  $X'_1, X_2, X_3$  bilden rechtshändige und rechtwinklige Systeme. Die Beziehung 4 nimmt eine dem hexagonalen System angepaßte Form an. Die Ebenen behalten im System  $X_1 X_2 X_3$  die Bravais'schen Symbole; Punkte und Kanten haben die Weberschen Symbole im System  $X'_1 X'_2 X'_3$ . Es bestehen jedoch auch zwischen den älteren Vorschlägen für Kantensymbole und dem neuen Doppelsystem mancherlei Zusammenhänge, auf die in einem Anhang hingewiesen wird. Die folgenden zwei Kapitel zeigen erstens, daß alle Symbole eines hexagonalen Komplexes durch Permutationen von mindestens vier positiv und negativ zu nehmenden Zahlen ausdrückbar sind; zweitens, daß vier Zahlen nur dann ausreichen, wenn die Symbole auf eines der genannten Systeme  $X_1 X_2 X_3$  oder  $X'_1 X'_2 X'_3$  bezogen werden.

Zur Vereinfachung der Ableitungen wird davon Gebrauch gemacht, daß jeder Netzebene des primären Gitters ein Punkt des reziproken Gitters sich zuordnen läßt<sup>5)</sup>. Deshalb ist zunächst (Kap. 1 bis 3) nur von

1) V. Brandão, Z. Kristallogr. **23** (1894) 463; V. de Souza-Brandão, Z. Kristallogr. **24** (1895) 593.

2) E. von Fedorow, Z. Kristallogr. **35** (1902) 75.

3) E. von Fedorow, Z. Kristallogr. **53** (1913) 178.

4) L. Weber, Z. Kristallogr. **57** (1922) 200; Schweizer. Min. u. Petr. Mitt. **5** (1925) 58.

5) Sind  $X_1^*, X_2^*, X_3^*$  die reziproken Achsen, so steht  $X_1^*$  senkrecht auf  $X_2$  und  $X_3$ ,  $X_2^*$  senkrecht auf  $X_3$  und  $X_1$  usw. Bedeuten  $a_1, a_2, a_3$  die Gitterkonstanten des primären Gitters, dann sind die reziproken Gitterkonstanten  $b_i = 1/a_i \cos(X_i, X_i^*)$ ,  $i = 1, 2, 3$ .



Punkten und Punktkomplexen die Rede. Auch auf die Einführung von Streckeneinheiten  $a_1, a_2, a_3$  konnte in diesen Kapiteln verzichtet werden; für Punkte werden die cartesischen Koordinaten  $x_1, x_2, x_3$  angegeben.

Die Kapitel 3—10 sind der Diskussion und Anwendung der auf die beiden Koordinatensysteme bezogenen Punkt-, Kanten- und Flächensymbole gewidmet.

### 1. Anzahl der Indizes, die zur Symbolisierung eines hexagonalen Punktkomplexes notwendig sind.

Ein Teil der Punkte eines hexagonalen Komplexes kann nicht durch Permutationen dreier Koordinatenzahlen  $\pm x_1, \pm x_2, \pm x_3$  symbolisiert werden<sup>1)</sup>. Es sind dazu neue Zahlen nötig, die von den ersten drei im allgemeinen verschieden sind und deren Anzahl von der Wahl der Koordinatenachsen abhängig ist.

Zu einer Koordinatenachse kann jede rationale Kante gemacht werden. Je nachdem, ob alle drei oder zwei Kanten morphologisch gleichwertig oder alle ungleichwertig sind, können die Achsensysteme verschiedene Symmetrie aufweisen:

I. Drei gleichwertige Kanten ( $X_1, X_2, X_3$ ). Das sind drei von sechs Richtungen, die durch die sechszählige Drehungsachse ineinander übergeführt werden. Bezeichnet man die sechs aufeinanderfolgenden Richtungen mit 1—6, so sind drei verschiedene Achsensysteme möglich: 1, 2, 3; 1, 2, 4 und 1, 3, 5. Ihnen entsprechen die Achsenwinkel:

$$\alpha_1 = \alpha_2 \neq \alpha_3, \quad \alpha_1 \neq \alpha_2 \neq \alpha_3, \quad \alpha_1 = \alpha_2 = \alpha_3.$$

II. Zwei gleichwertige Kanten ( $X_1, X_2$ ). Sie können durch eine Spiegelung ineinander übergehen und dann mit einer dritten Kante, die in der Spiegelebene liegt, gleiche Winkel bilden; in diesem Fall wäre

$$\alpha_1 = \alpha_2 \neq \alpha_3, \quad \text{sonst} \quad \alpha_1 \neq \alpha_2 \neq \alpha_3.$$

III. Keine gleichwertigen Kanten. Im allgemeinen muß  $\alpha_1 \neq \alpha_2 \neq \alpha_3$  sein, wenn nicht zwei oder alle drei Winkel rechte sind.

Rechte Winkel kommen im hexagonalen System nicht zwischen gleichwertigen Richtungen vor, denn zwei gleichwertige Richtungen unter  $90^\circ$  verlangen eine zu ihnen senkrechte vierzählige Symmetrieachse. Folglich sind in den Koordinatensystemen der Gruppe I alle  $\alpha$  von  $90^\circ$  verschieden; in der Gruppe II kann  $\alpha_3$  nicht  $90^\circ$  sein.

Die folgende Tabelle gibt einen Überblick über die möglichen Koordinatensysteme und deren Symmetrie.

1) Siehe Fußnote 3 auf Seite 392.

	I	II	III
Gleichwertige Achsen:	$X_1, X_2, X_3$	$X_1, X_2$	—
1. $\alpha_1 \neq \alpha_2 \neq \alpha_3 \neq \alpha_1$	triklin	triklin	triklin
2. $\alpha_1 = \alpha_2 \neq \alpha_3$	monoklin II	monoklin II	triklin
$\alpha_1 = \alpha_2 = 90^\circ \neq \alpha_3$	—	rhombisch II	monoklin
3. $\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha_3 \neq 90^\circ$	rhomboedrisch	—	—
$\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha_3 = 90^\circ$	—	—	rhombisch

Es sind also triklone, monokline, rhombische und rhomboedrische Achsensysteme möglich. Die mit »monoklin II« und »rhombisch II« bezeichneten Systeme haben als  $X_1$ - und  $X_2$ -Achse die Kanten  $[1\bar{1}0]$  und  $[110]$  der üblichen Aufstellungen.

Versucht man mit einem einzigen zusätzlichen Koordinatenwert  $x_4$  auszukommen, so erweisen sich nur rhombische Achsensysteme als brauchbar. In der Holoedrie<sup>1)</sup> des hexagonalen Systems weist ein Komplex 24 gleichwertige Punkte auf. Die entsprechenden Zahlen für rhomboedrische, rhombische, monokline und triklone Komplexe sind 12, 8, 4, 2. Das bedeutet, daß ein 24zähliger hexagonaler Komplex durch zwei rhomboedrische, drei rhombische, sechs monokline oder zwölf triklone Komplexe darstellbar ist. Nimmt man den günstigsten Fall an, daß ein neuer Koordinatenwert erst dann auftritt, wenn alle Kombinationen der schon vorhandenen Werte erschöpft sind, so ergeben sich für vier Koordinatenwerte die Komplexe  $\langle x_1 x_2 x_3 \rangle$ ,  $\langle x_1 x_2 x_4 \rangle$ ,  $\langle x_2 x_3 x_4 \rangle$  und  $\langle x_3 x_1 x_4 \rangle$ <sup>2)</sup>. Es können also durch vier Werte nur vier Komplexe symbolisiert werden. Daher scheiden triklone und monokline Achsensysteme aus. Ihnen schließen sich aber auch die rhomboedrischen an; denn lautet der eine der beiden Komplexe  $\langle x_1 x_2 x_3 \rangle$ , so ergibt sich daraus für den zweiten  $\langle -x_1 + 2(x_2 + x_3), -x_2 + 2(x_3 + x_1), -x_3 + 2(x_1 + x_2) \rangle$ <sup>3)</sup>, also im allgemeinen ein Ausdruck mit drei neuen Werten  $x_4 = -x_1 + 2(x_2 + x_3), \dots$

Bei den allein übrigbleibenden rhombischen Systemen steht eine Achse senkrecht auf den beiden anderen; wir wollen sie mit  $X_3$  bezeichnen. Beim üblichen orthogonalen rhombischen Achsensystem stehen die ungleichwertigen Achsen  $X_1$  und  $X_2$  senkrecht aufeinander; beim System »Rhombisch II« sind  $X_1$  und  $X_2$  gleichwertig, schließen jedoch einen beliebigen, nicht rechten Winkel  $\alpha_3$  ein. Es ist nun die Frage zu lösen, für welche Winkel

1) Es braucht hier nur die Holoedrie betrachtet zu werden, weil die Komplexe der übrigen sechs Klassen einen Teil der holoedrischen Komplexe ausmachen.

2) Der Punkt  $x_i x_j x_k$  gehört entweder zum Komplex  $\langle x_i x_j x_k \rangle$  oder zu einem Komplex, der mit diesem durch keine Symmetriebeziehung verbunden ist.

3) E. v. Fedorow, Z. Kristallogr. 24 (1894) 134.

$\alpha_3$  jeder hexagonale Komplex durch vier im allgemeinen verschiedene Koordinatenwerte bestimmt wird.

## 2. Die Winkel $\alpha_3$ der hexagonalen Koordinatensysteme.

Die Symbole eines Komplexes der rhombischen Holoedrie sind im orthogonalen System:

$$\begin{array}{cccc} x_1 x_2 x_3, & \bar{x}_1 x_2 x_3, & x_1 \bar{x}_2 x_3, & \bar{x}_1 \bar{x}_2 x_3, \\ x_1 x_2 \bar{x}_3, & \bar{x}_1 x_2 \bar{x}_3, & x_1 \bar{x}_2 \bar{x}_3, & \bar{x}_1 \bar{x}_2 \bar{x}_3, \end{array} \quad (1)$$

im System rhombisch II $\llcorner$ :

$$\begin{array}{cccc} x_1 x_2 x_3, & x_2 x_1 x_3, & \bar{x}_1 \bar{x}_2 x_3, & \bar{x}_2 \bar{x}_1 x_3, \\ x_1 x_2 \bar{x}_3, & x_2 x_1 \bar{x}_3, & \bar{x}_1 \bar{x}_2 \bar{x}_3, & \bar{x}_2 \bar{x}_1 \bar{x}_3. \end{array} \quad (2)$$

In beiden Fällen ist  $X_3$  zweizählige Drehungsachse. Wählt man nun im hexagonalen Gitter die sechszählige Drehungsachse zu  $X_3$ <sup>1)</sup>, so gibt nur die jeweilige Drehung um  $120^\circ$  neue Punktsymbole; jeder der acht Punkte (1) oder (2) wird in zwei weitere übergeführt, z. B.

$$x_1 x_2 x_3 \text{ in } x_1, x_2, x_3 \text{ und } x_1'', x_2'', x_3''. \quad (3)$$

Das ergibt im Ganzen die 24 Punkte der hexagonalen Holoedrie. Neu sind also nur die vier Koordinaten  $x_1, x_2, x_1''$  und  $x_2''$ ; aber auch sie sind, weil die beiden neuen Punkte durch eine bekannte Operation aus dem Punkt  $x_1 x_2 x_3$  erzeugt werden, Funktionen von  $x_1$  und  $x_2$ ;  $x_3$  wird durch die Drehung um  $X_3$  nicht geändert und geht auch nicht in die neuen Koordinatenwerte ein. Die Abhängigkeit der vier neuen Größen von  $x_1$  und  $x_2$  wird ausgedrückt durch die Gleichungen<sup>2)</sup>:

$$x_{1'} = (A x_1 + B x_2) / \sin^2 \alpha, \quad x_{2'} = (-B x_1 + C x_2) / \sin^2 \alpha, \quad (4, 5)$$

$$x_{1''} = (C x_1 - B x_2) / \sin^2 \alpha, \quad x_{2''} = (B x_1 + A x_2) / \sin^2 \alpha, \quad (6, 7)$$

wobei

$$\left. \begin{array}{l} A = -\cos \alpha \cdot \cos (120^\circ - \alpha) - \frac{1}{2}, \\ B = \cos (120^\circ + \alpha) + \frac{1}{2} \cos \alpha, \\ C = -\cos \alpha \cdot \cos (120^\circ + \alpha) - \frac{1}{2}, \end{array} \right\} \quad (8)$$

1) Diese Wahl ist beim orthogonalen System zwangsläufig; beim System II kann als  $X_3$  auch eine zur dreizähligen Achse senkrechte zweizählige Achse gewählt werden. Dann sind aber auch die  $x_3$  der drei Punkte (3) nicht einander gleich, sondern es wird

$$x_{3'} = -(x_1 + x_2) \sqrt{\frac{3}{2}} \cos \alpha_3 / 2 - \frac{1}{2} x_3 \quad \text{und} \quad x_{3''} = (x_1 + x_2) \sqrt{\frac{3}{2}} \cos \alpha_3 / 2 - \frac{1}{2} x_3.$$

Nur für  $\alpha_3 = 180^\circ$  wird  $x_{3'} = x_{3''}$ , d. h. wenn  $X_1$  und  $X_2$  zusammenfallen. Für alle anderen  $\alpha_3$  bringen schon  $x_{3'}$  und  $x_{3''}$  die Anzahl der verschiedenen Koordinatenwerte auf fünf.

2) Im folgenden ist der Index 3 beim Winkel  $\alpha_3$  fortgelassen.

oder

$$C = -A - \sin^2 \alpha. \quad (9)$$

In den Gleichungen (5) und (6) kann nach (9)  $C$  durch  $A$  ersetzt werden; sie gehen dann über in

$$\left. \begin{aligned} x_{2'} &= -\frac{Bx_1 + Ax_2}{\sin^2 \alpha} - x_2 = -(x_{2''} + x_2), \\ x_{1''} &= -\frac{Ax_1 + Bx_2}{\sin^2 \alpha} - x_1 = -(x_{1'} + x_1). \end{aligned} \right\} \quad (10)$$

Aus den Gleichungen (4) bis (7) folgt zunächst, daß die Koordinaten  $x_1, x_2, x_{1'}, x_{2''}$  lineare Funktionen von  $x_1$  und  $x_2$  sind. Sie dürfen, weil wir mit vier Koordinatenwerten auskommen wollen und bereits drei durch  $x_1, x_2, x_3$  festgelegt haben, absolut genommen nur noch einem vierten, den wir mit  $x_0$  bezeichnen werden, oder  $x_1$  oder  $x_2$  gleich sein. Aus (10) ergibt sich, daß  $x_{2'} \neq \pm x_{2''}$  und  $x_{1''} \neq \pm x_{1'}$  ist; daher können höchstens zwei dieser Koordinaten  $\pm x_0$  werden. Die übrigen müssen einen der Werte  $\pm x_1$  oder  $\pm x_2$  annehmen. Dazu muß eine der Größen  $A, B, C$  verschwinden, was nach (8) nur für bestimmte Werte von  $\alpha$  möglich ist.

Die Lösung der Gleichung  $B = 0$  ergibt  $\alpha = 0^\circ$  oder  $\alpha = 180^\circ$  und hat daher keine reale Bedeutung.

Die Gleichungen  $A = 0$  und  $C = 0$  führen zu einer gemeinsamen Lösung:  $\sin^2 \alpha = \frac{3}{4}$ , d. h.  $\alpha = 60^\circ$  oder  $\alpha = 120^\circ$ . Von den beiden Werten befriedigt jedoch  $\alpha = 60^\circ$  nur die Gleichung  $C = 0$  und  $\alpha = 120^\circ$  nur  $A = 0$ .

Es gibt somit zwei und nur zwei Möglichkeiten, hexagonale Punkt-komplexe durch vier Koordinatenwerte  $x_1, x_2, x_3$  und  $x_0 = f(x_1, x_2)$  darzustellen:

$$\begin{aligned} \text{A. } \alpha = 120^\circ, \quad A = 0, \quad B = C = -\frac{3}{4}, \\ x_{1'} = -x_2, \quad x_{2'} = x_1 - x_2, \quad x_{1''} = -x_1 + x_2, \quad x_{2''} = -x_1. \end{aligned}$$

Die drei zugehörigen Punkte (3) haben die Koordinaten

$$x_1 x_2 x_3, \quad \bar{x}_2 x_0 x_3, \quad \bar{x}_0 \bar{x}_1 x_3, \quad (11)$$

wobei

$$x_0 = x_1 - x_2.$$

$$\text{B. } \alpha = 60^\circ, \quad A = B = -\frac{3}{4}, \quad C = 0,$$

$$x_{1'} = -(x_1 + x_2), \quad x_{2'} = x_1, \quad x_{1''} = x_2, \quad x_{2''} = -(x_1 + x_2).$$

Wählen wir hier zum Unterschied gegen das System A gestrichene Koordinaten, so sind die Symbole der drei Punkte:

$$x'_1 x'_2 x'_3, \quad x'_0 x'_1 x'_3, \quad x'_2 x'_0 x'_3, \quad (12)$$



dabei ist

$$x'_0 = -(x'_1 + x'_2)$$

oder

$$x'_0 + x'_1 + x'_2 = 0. \quad (13)$$

Für die vorstehende Ableitung wurde stillschweigend angenommen, daß die  $X_1$ - und die  $X_2$ -Achse gleichwertig seien, d. h. gleiche Gitterkonstanten hätten. Der allgemeinen Lösung muß ein beliebiges Verhältnis  $a_1:a_2$  zugrunde gelegt werden. Dann ist  $x_1 = m_1 a_1, \dots$  zu setzen; die Gleichung (4) z. B. würde übergehen in  $a_1 m_1 = (A a_1 m_1 + B a_2 m_2) / \sin^2 \alpha$  usw. Hierin bleiben die Größen  $A, B, C$  die gleichen wie in (8); daher kann  $\alpha$  wiederum nur  $60^\circ$  bzw.  $120^\circ$  sein. Dann sind aber wegen der dreizähligen Symmetrie die beiden Koordinatenachsen gleichwertig und es wird  $a_1:a_2 = 1$ . Es ist also nur das mit »Rhombisch II« bezeichnete Koordinatensystem zulässig und auch das nur mit dem Achsenwinkel  $\alpha_3$  gleich  $60^\circ$  oder  $120^\circ$ .

### 3. Viergliedrige und dreigliedrige Symbole.

Die drei Punktsymbole (12) weisen einen zyklischen Wechsel ihrer ersten zwei Koordinaten auf. Fügen wir jedem der drei Koordinatentripel den fehlenden Koordinatenwert hinzu und setzen ihn an die Spitze des Quadrupels, so gehen die Symbole über in

$$x'_0 x'_1 x'_2 x'_3, \quad x'_2 x'_0 x'_1 x'_3, \quad x'_1 x'_2 x'_0 x'_3. \quad (14)$$

Jeden dieser Ausdrücke können wir als Symbol des Punktkomplexes benutzen und erhalten daraus sämtliche Punkte des Komplexes durch beliebige Permutation der ersten drei Indizes und Wechsel der Indexvorzeichen, wobei jedoch  $x'_0, x'_1$  und  $x'_2$  wegen (2) und (13) stets gemeinsam das Vorzeichen ändern.

Der vorgesetzte vierte Index soll nur zur Erleichterung der Permutation dienen und keine geometrische Bedeutung haben. Dann ist die Einführung einer vierten Koordinatenachse, auf die sich dieser Index beziehen könnte, wie die übrigen drei auf die Achsen  $X'_1, X'_2, X'_3$ , überflüssig.

Die drei Tripel (14) gehen nicht durch zyklische Vertauschung der ersten beiden Indizes auseinander hervor. Es läßt sich daher kein viergliedriges Komplexsymbol für das System  $A$  aufstellen. Deshalb haben auch viergliedrige Symbole für einzelne Punkte keinen Sinn. Um jedoch Verwechslungen mit rhomboedrischen Symbolen zu vermeiden, wollen wir vor das Koordinatentripel ein Sternchen als vierten Index setzen. Dann sind die Symbole der drei Punkte (14):

$$*x_1 x_2 x_3, \quad *\bar{x}_2 x_0 x_3, \quad *\bar{x}_0 \bar{x}_1 x_3. \quad (15)$$

Wir wählen für die Koordinatenachsen  $X_1, X_2, X_3$  und  $X'_1, X'_2, X'_3$  die in Fig. 1 dargestellte Lageverteilung. Für den Übergang aus dem einen System ins andere gelten die Transformationsgleichungen

$$\left. \begin{aligned} x'_1 + x'_2 \cos 60^\circ &= x_1 \cos 30^\circ & \text{oder} & & 2x'_1 + x'_2 &= \sqrt{3} x_1, \\ x'_1 \cos 60^\circ + x'_2 &= x_2 \cos 30^\circ & \text{oder} & & x'_1 + 2x'_2 &= \sqrt{3} x_2, \\ & & & & x_3 &= x_3. \end{aligned} \right\} \quad (16)$$

Um einen Anschluß an das wirkliche hexagonale Gitter zu gewinnen, wollen wir in diesem die Achsen  $X_1, X_2, X_3, X'_1, X'_2, X'_3$  festlegen und dazu Richtungen der kleinsten Abstände zwischen identischen Gitterpunkten wählen. Der Abstand benachbarter Gitterpunkte längs der  $X_3$ -Achsen ist  $a_3$ , der kleinste Abstand in der dazu senkrechten Ebene

ist  $a_1$ . Die Achsen  $X_1, X_2, X'_1, X'_2$  können entweder wie in Fig. 2 oder wie in Fig. 3 gewählt werden. Wir entschließen uns für die zweite Achsenverteilung (Fig. 3), weil sie mit der üblichen Aufstellung der Elementarzelle des primären Gitters und mit der gebräuchlichen Flächenindizierung nach Bravais im Einklang steht. Zwangloser und zweckmäßiger wäre allerdings die Wahl der in Fig. 2 eingetragenen Achsenrichtungen.

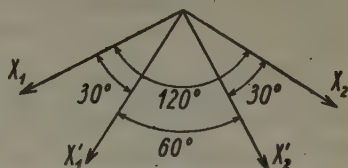


Fig. 1. Lage der Koordinatenachsen  $X_1, X_2, X_3$  und  $X'_1, X'_2, X'_3$ . Die Achse  $X_3 = X'_3$  steht senkrecht auf der Zeichnungsebene.

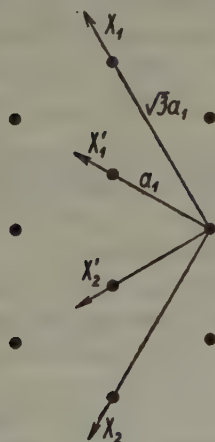


Fig. 2.

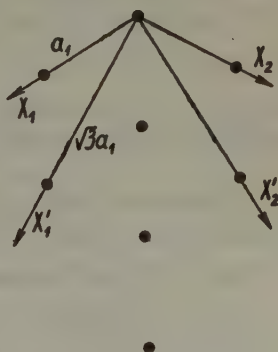


Fig. 3.

Fig. 2 und 3. Die Richtungen der Koordinatenachsen mit den kleinsten Achseneinheiten (Gitterkonstanten). Die senkrecht auf der Zeichnungsebene stehende Achse  $X_3 = X'_3$  hat die Achseneinheit  $a_3$ .

#### 4. Punkt- und Kantensymbole.

Die Ausdrücke (14), (15), (16) wurden für cartesische Punktkoordinaten abgeleitet; Punkt- und Kantensymbole erhält man aus ihnen direkt, wenn man die in Fig. 3 angegebenen Achseneinheiten einführt. Auf diese Achseneinheiten bezogen, lauten die Symbole der drei Punkte (14) und (15)

$$[[m'_0 m'_1 m'_2 m'_3]], [[m'_2 m'_0 m'_1 m'_3]], [[m'_1 m'_2 m'_0 m'_3]], \quad m'_0 + m'_1 + m'_2 = 0 \quad (17)$$

bzw.

$$[[^* m_1 m_2 m_3]], [[^* \bar{m}_2 m_0 m_3]], [[^* \bar{m}_0 \bar{m}_1 m_3]], \quad m_0 = m_1 - m_2, \quad (18)$$

wobei zwischen den cartesischen Koordinaten  $x$  und den Koordinaten  $m$  die Beziehungen bestehen:

$$x'_1 = \sqrt{3} a_1 m'_1, \quad x'_2 = \sqrt{3} a_1 m'_2, \quad x'_3 = a_3 m'_3, \quad (19)$$

$$x_1 = a_1 m_1, \quad x_2 = a_1 m_2, \quad x_3 = a_3 m_3. \quad (20)$$

Die Transformationsgleichungen (16) gehen damit über in

$$m_1 = 2m'_1 + m'_2, \quad m_2 = m'_1 + 2m'_2, \quad m_3 = m'_3 \quad (21)$$

und umgekehrt

$$m'_1 = \frac{1}{3} (2m_1 - m_2), \quad m'_2 = \frac{1}{3} (2m_2 - m_1), \quad m'_3 = m_3, \quad (22)$$

dazu, wegen

$$m'_0 + m'_1 + m'_2 = 0, \quad m'_0 = -\frac{1}{3} (m_1 + m_2).$$

Dieselben Gleichungen gelten auch für die Kantenindizes. Es ist überall  $u$  statt  $m$  zu setzen. Weil jedoch Kantenindizes stets ganze Verhältniszahlen sind, kann man (22) von vornherein vom Faktor  $\frac{1}{3}$  befreien:

$$u'_0 = -(u_1 + u_2), \quad u'_1 = 2u_1 - u_2, \quad u'_2 = 2u_2 - u_1, \quad u'_3 = 3u_3. \quad (23)$$

Daß sich der Geltungsbereich der Gleichungen (21) und (22) auch auf die reziproken Gitterpunkte erstreckt, zeigt das nächste Kapitel.

#### 5. Symbole reziproker Punkte und Flächensymbole.

Dem primären  $120^\circ$ -System  $X_1 X_2 X_3$  mit den Achseneinheiten  $a_1$  und  $a_3$  entspricht das reziproke  $60^\circ$ -System  $X_1^* X_2^* X_3^{*1)}$  mit den Achseneinheiten

$$b_1 = 1/a_1 \cos 30^\circ = 2/a_1 \sqrt{3}, \quad b_3 = 1/a_3 \quad (24)$$

und umgekehrt dem primären  $60^\circ$ -System  $X'_1 X'_2 X'_3$  mit den Achseneinheiten  $a_1 \sqrt{3}$  und  $a_3$  das reziproke  $120^\circ$ -System  $X_1^{**} X_2^{**} X_3^{**}$  und die Achseneinheiten

$$b_1^{**} = 2/3 a_1, \quad b_3^{**} = 1/a_3. \quad (25)$$

4) Siehe Fußnote 5 auf Seite 393.

Wie für alle Punkte gibt es auch für die reziproken Punkte viergliedrige Symbole und Symbole für Komplexe nur im  $60^\circ$ -System. Das  $120^\circ$ -System hat dreigliedrige Symbole. Es gelten also auch für reziproke Punkte die Ausdrücke (17) und (18), wenn man darin  $h^*$  statt  $m'$ ,  $h^{**}$  statt  $m$  setzt und unter  $h^*$  oder  $h^{**}$  die Koordinaten reziproker Punkte versteht.

Diese Koordinaten hängen unter Berücksichtigung von (24) und (25) folgendermaßen mit den cartesischen Koordinaten  $x$  des reziproken Gitters zusammen:

$$x_1' = b_1 h_1^* = 2h_1^*/a_1 \sqrt{3}, \quad x_2' = 2h_2^*/a_1 \sqrt{3}, \quad x_3' = b_3 h_3^* = h_3^*/a_3 \quad (26)$$

$$x_1 = b_1^{**} h_1^{**} = 2h_1^{**}/3a_1, \quad x_2 = 2h_2^{**}/3a_1, \quad x_3 = b_3^{**} h_3^{**} = h_3^{**}/a_3. \quad (27)$$

Die beiden ersten Ausdrücke von (26) und (27) unterscheiden sich von den entsprechenden Ausdrücken (19) und (20), wenn man dort  $m'$  durch  $h^*$  und  $m$  durch  $h^{**}$  ersetzt, sämtlich um den Faktor  $\frac{2}{3} a_1^2$ . Beim Einsetzen in die Gleichungen (16) hebt sich dieser Faktor fort, ebenso wie der Faktor  $1/a_3^2$  der dritten Ausdrücke. Deshalb erhält man für die reziproken Gitterpunkte wieder die Transformationsgleichungen (21) und (22).

Weil für eine Netzebene und den zugehörigen reziproken Gitterpunkt  $h = h^*$  und  $h' = h^{**}$  ist, lauten die Transformationsgleichungen für Netzebenenindizes:

$$h_0 = -\frac{1}{3}(h_1' + h_2'), \quad h_1 = \frac{1}{3}(2h_1' - h_2'), \quad h_2 = \frac{1}{3}(2h_2' - h_1'), \quad h_3 = h_3', \quad (28)$$

bzw.

$$h_1' = 2h_1 + h_2, \quad h_2' = h_1 + 2h_2, \quad h_3' = h_3, \quad (29)$$

wobei

$$(h_0 h_1 h_2 h_3), \quad (h_2 h_0 h_1 h_3), \quad (h_1 h_2 h_0 h_3), \quad h_0 = -(h_1 + h_2) \quad (30)$$

die viergliedrigen Symbole des  $120^\circ$ -Systems und

$$(* h_1' h_2' h_3'), \quad (* \bar{h}_2' h_0' h_3'), \quad (* \bar{h}_0' \bar{h}_1' h_3'), \quad h_0' = h_1' - h_2' \quad (31)$$

die dreigliedrigen Symbole des  $60^\circ$ -Systems sind. Die Ausdrücke (30) stellen die üblichen Flächensymbole nach Bravais dar; jedes der viergliedrigen Symbole kann als Symbol der Flächenform benutzt werden.

Die Gleichungen (28) gelten streng für Netzebenen. Bei der Indizierung von Kristallflächen, deren Indizes wie die Kantenindizes stets ganze Zahlen sind, ist es zweckmäßig, die rechten Seiten der Gleichungen (28) mit 3 zu multiplizieren:

$$h_0 = -(h_1' + h_2'), \quad h_1 = 2h_1' - h_2', \quad h_2 = 2h_2' - h_1', \quad h_3 = 3h_3'. \quad (32)$$



### 6. Netzebenengleichung. Zonengleichung.

Die Netzebenengleichung und die Zonengleichung können sowohl im  $120^\circ$ -System  $X_1 X_2 X_3$  als auch im  $60^\circ$ -System  $X'_1 X'_2 X'_3$  angewandt werden. Die Zonengleichung lautet

$$h_1 u_1 + h_2 u_2 + h_3 u_3 = 0 \quad \text{bzw.} \quad h'_1 u'_1 + h'_2 u'_2 + h'_3 u'_3 = 0 \quad (33, 34)$$

und die Netzebenengleichung

$$h_1 m_1 + h_2 m_2 + h_3 m_3 = d \quad \text{bzw.} \quad h'_1 m'_1 + h'_2 m'_2 + h'_3 m'_3 = d. \quad (35, 36)$$

Ausgeschlossen ist die Kombination gestrichener und ungestrichener Größen, weil sie verschiedenen Koordinatensystemen angehören. Es sind stets die Indizes eines viergliedrigen Symbols mit denen eines dreigliedrigen multipliziert. Der zusätzliche Index, der in viergliedrigen Symbolen an erster Stelle steht, ist immer fortzulassen, sowohl in den Gleichungen (33) bis (36), als auch bei der üblichen Determinantenrechnung zur Bestimmung von Kantenindizes aus den Indizes zweier Flächen, die sich in der Kante schneiden, oder umgekehrt von Indizes einer Fläche, die durch zwei bekannte Kanten geht. So ist z. B. die Schnittkante der Flächen  $(\bar{3}212)$  und  $(\bar{3}4\bar{1}1)$  bestimmt durch das Determinantenschema

$$\begin{array}{c|ccc|c} 2 & 1 & 2 & 2 & 1 & 2 \\ & \times & \times & \times & & \\ 4 & \bar{1} & 1 & 4 & \bar{1} & 1 \end{array}$$

zu  $[*36\bar{6}] = [*12\bar{2}]$ ; dieses dreigliedrige Kantensymbol kann mittels (22) oder (23) in das viergliedrige Symbol  $[\bar{1}01\bar{2}]$  übergeführt werden.

Für den nicht seltenen Fall der Berechnung eines Flächensymbols aus anderen Flächensymbolen über Kantensymbole als Zwischenlösung erübrigt sich jede Transformation. Dasselbe gilt für die Berechnung eines Kantensymbols aus anderen Kantensymbolen. In beiden Fällen bleibt man in dem einmal gewählten Koordinatensystem. Als Beispiel sei das Symbol der Fläche berechnet, die durch die Schnittkanten der Flächenpaare  $(\bar{3}212)$ ,  $(\bar{3}4\bar{1}1)$  und  $(21\bar{3}2)$ ,  $(4\bar{1}\bar{3}1)$  geht. Die Kantensymbole sind  $[*12\bar{2}]$  und  $[*1\bar{1}\bar{2}]$ ; hieraus folgt direkt aus der Determinantenrechnung  $(h_0 \bar{2}0\bar{1})$  oder, wegen  $h_0 = -(h_1 + h_2)$ ,  $(2\bar{2}0\bar{1})$ .

### 7. Symbol einer Kante, die auf einer Fläche senkrecht steht.

Ist  $\alpha$  der Winkel zwischen einer Kante  $[u'_0 u'_1 u'_2 u'_3]$  und der  $X'_1 X'_2$ -Ebene, so gilt

$$\operatorname{tg} \alpha = u'_3 a_3 / a_1 \mid 3 \cdot \mid \overline{u_1^2 + u_2^2} - u_1 u_2; \quad (37)$$

für den Winkel  $\varrho$  zwischen derselben Ebene und dem Fahrstrahl zum reziproken Gitterpunkt ( $h_0^* h_1^* h_2^* h_3^*$ ) oder dem Lot auf die Fläche ( $h_0 h_1 h_2 h_3$ ) ist

$$\operatorname{tg} \varrho = h_3 a_1 \sqrt{3/2 a_3 \sqrt{h_1^2 + h_2^2 - h_1 h_2}}. \quad (38)$$

Haben Kante und Fläche die ersten drei Indizes gemeinsam, so liegen beide in einer Ebene mit  $X_3$ . Wählt man nämlich auf der Kante einen Punkt [ $m'_0 m'_1 m'_2 m'_3$ ],  $m'_i = u'_i \cdot \frac{2}{3} a_i^2$ ,  $i = 0, 1, 2, 3$ , so ist nach (19):  $x'_1 = 2 u'_1 / a_1 \sqrt{3}$  und  $x'_2 = 2 u'_2 / a_1 \sqrt{3}$ . Der Punkt hat also, weil  $u'_1 = h_1^*$  und  $u'_2 = h_2^*$  ist, die gleichen  $x'_1$ - und  $x'_2$ -Koordinaten (26) wie der reziproke Gitterpunkt ( $h_0^* h_1^* h_2^* h_3^*$ ), d. h. beide Punkte liegen auf einer zu  $X_3$  parallelen Geraden und somit in einer Ebene durch die  $X_3$ -Achse.

Aus (37) und (38) folgt

$$\operatorname{tg} \varrho / \operatorname{tg} \kappa = 3 h_3 a_1^2 / 2 u_3 \cdot a_3^2;$$

$\operatorname{tg} \varrho / \operatorname{tg} \kappa$  wird gleich Eins für

$$h_3 = u_3 \cdot (2 a_3^2 / 3 a_1^2), \quad (39)$$

d. h. auf jeder Fläche steht eine Kante senkrecht, wenn  $a_3^2 : a_1^2$  eine rationale Zahl ist.

Wenn auch  $h_3 = u_3$  ist, dann ergeben (37) und (38) für den Winkel  $\varepsilon$  zwischen Kante und Flächennormale

$$\operatorname{tg} (\varrho - \kappa) = \operatorname{tg} \varepsilon = \frac{(3 a_1^2 - 2 a_3^2) \sqrt{3}}{6 a_1 a_3} \cdot \frac{h_3 \sqrt{h_1^2 + h_2^2 - h_1 h_2}}{h_1^2 + h_2^2 - h_1 h_2 + \frac{1}{2} h_3^2}. \quad (40)$$

Der Winkel  $\varepsilon$  wird Null, wenn  $3 a_1^2 - 2 a_3^2$  oder  $h_3$  oder  $h_1^2 + h_2^2 - h_1 h_2$  verschwindet. Die erste Bedingung ist gleichbedeutend mit dem Verhältnis  $a_3 : a_1 = \sqrt{\frac{3}{2}}$ . Für dieses spezielle Verhältnis, das nur zufällig bei ganz bestimmten Temperaturen auftreten kann, steht senkrecht auf jeder Fläche eine gleichsymbolisierte Kante. Die beiden letzten Bedingungen gelten dagegen für alle hexagonalen Kristalle: die Flächen ( $h_0 h_1 h_2 0$ ) und (0001) stehen stets senkrecht auf gleichindizierten Kanten.

## 8. Transformationsgleichungen zwischen hexagonalen und rhomboedrischen Koordinaten.

Obgleich der Gebrauch rhomboedrischer Koordinatenachsen immer mehr zurückgeht, werden sie zweifellos auch in Zukunft für manchen rhomboedrischen Kristall Anwendung finden. Das wird insbesondere dann zweckmäßig sein, wenn nahe Beziehungen zwischen rhomboedrischen und kubischen Kristallen vorliegen. Aus diesem Grunde seien auch hier

die Transformationsgleichungen für den Übergang von den hexagonalen Achsen  $X_1, X_2, X_3$  und  $X'_1, X'_2, X'_3$  zu den rhomboedrischen Achsen  $X''_1, X''_2, X''_3$  gebracht. Im allgemeinen wird man rhomboedrische Achsen für einen Kristall wählen, der ein rhomboedrisches Translationsgitter hat. Da jedoch einem Teil der rhomboedrischen Raumgruppen hexagonale Translationsgitter zugrunde liegen, kann es bisweilen nötig sein, auch für solche rhomboedrische Achsen einzuführen. Die Transformationsgleichungen der beiden Fälle unterscheiden sich beträchtlich.

#### A. Rhomboedrisches Translationsgitter.

In Fig. 4 ist ein Elementarrhomboeder mit den Achsen  $X''_1, X''_2, X''_3$  eingezeichnet. Die dreifach-primitive hexagonale Elementarzelle mit den Achsenrichtungen  $X_1, X_2, X_3$  als Zellenkanten ist so gewählt, daß die

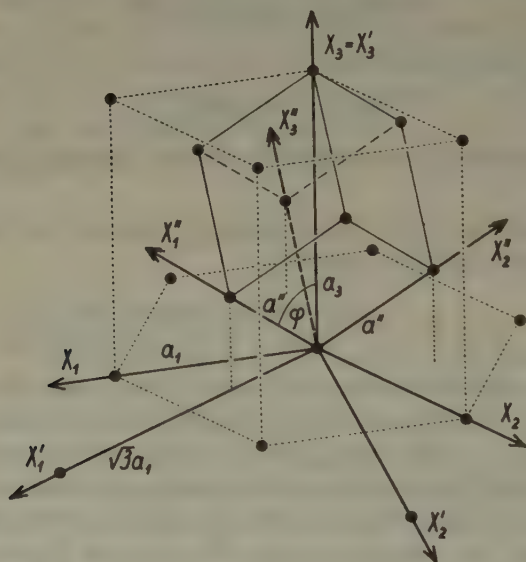


Fig. 4. Lage der hexagonalen Koordinatenachsen  $X_1, X_2, X_3$  und  $X'_1, X'_2, X'_3$  und der rhomboedrischen Achsen  $X''_1, X''_2, X''_3$  in einem rhomboedrischen Gitter.

Punkte des rhomboedrischen Translationsgitters in ihr die Lagen  $[*000], [* \frac{2}{3} \frac{1}{3} \frac{1}{3}], [* \frac{1}{3} \frac{2}{3} \frac{2}{3}]$  einnehmen. Aus der Fig. 4 lassen sich die Gleichungen für die Transformation der Koordinaten des rhomboedrischen Systems in solche des hexagonalen Systems  $X'_1 X'_2 X'_3$  leicht ableiten; es ist

$$x'_1 = (x''_1 - x''_2) \sin \varphi, \quad x'_2 = (x''_2 - x''_3) \sin \varphi, \quad x'_3 = (x''_1 + x''_2 + x''_3) \cos \varphi, \quad (41)$$

worin  $\varphi$  der Winkel zwischen der  $X_3$ -Achse und jeder  $X''$ -Achse ist.

Um zu den Transformationsgleichungen für Punkte des primären Gitters und Kanten, für reziproke Punkte und Netzebenen zu gelangen, braucht man die Koordinaten  $x$  in (41) nur durch die Koordinaten  $m, u, h$  zu ersetzen. Dabei sind die Gleichungen für Kantenindizes  $u$  stets die gleichen wie für Punktkoordinaten  $m$ ; sie werden daher im folgenden nicht erwähnt. Andererseits sind die Transformationsgleichungen für Ebenen und reziproke Gitterpunkte identisch, denn es ist  $h = h^*$  und  $h' = h^{**}$ . Im rhomboedrischen Gitter gelten die gleichen Symbole  $h'$  für Punkte des reziproken Gitters und für Ebenen.

#### a) Punkte des primären Gitters.

Es ist

$$x''_i = m''_i a'', \quad i = 1, 2, 3 \quad (42)$$

und

$$a'' \sin \varphi = a_1 / \sqrt{3}, \quad a'' \cos \varphi = a_3 / 3, \quad (43)$$

wobei  $a''$  die Rhomboederkante ist. Aus (49), (41), (42), (43) folgt

$$m'_1 = \frac{1}{3} (m''_1 - m''_2), \quad m'_2 = \frac{1}{3} (m''_2 - m''_3), \quad m'_3 = \frac{1}{3} (m''_1 + m''_2 + m''_3), \quad (44)$$

$$m''_1 = 2m'_1 + m'_2 + m'_3, \quad m''_2 = -m'_1 + m'_2 + m'_3, \quad m''_3 = -m'_1 - 2m'_2 + m'_3. \quad (45)$$

Hieraus erhält man mittels (24) auch die Gleichungen für die ungestrichenen hexagonalen Koordinaten:

$$m_1 = \frac{1}{3} (2m''_1 - m''_2 - m''_3), \quad m_2 = \frac{1}{3} (m''_1 + m''_2 - 2m''_3), \quad m_3 = \frac{1}{3} (m''_1 + m''_2 + m''_3), \quad (46)$$

$$m''_1 = m_1 + m_3, \quad m''_2 = -m_1 + m_2 + m_3, \quad m''_3 = -m_2 + m_3. \quad (47)$$

#### b) Punkte des reziproken Gitters.

Es ist unter Berücksichtigung von (43)

$$x'' = h'' b'' = h'' / a'' \cos (\varphi - \varphi^*) = 3h'' / (a_3 \cos \varphi^* + \sqrt{3} a_1 \sin \varphi^*), \dots, \quad (48)$$

worin  $\varphi^*$  den Winkel zwischen der  $X_3$ -Achse und einer der reziproken Rhomboederachsen ausdrückt und  $b''$  die Gitterkonstante des reziproken rhomboedrischen Gitters bedeutet<sup>1)</sup>; (41) ergibt zusammen mit (26) und (48):

1) Zwischen  $\varphi$  und  $\varphi^*$  besteht die Beziehung

$$\cos \varphi \cdot \cos \varphi^* = \frac{1}{2} \sin \varphi \cdot \sin \varphi^*$$

und daher nach (43)  $\operatorname{ctg} \varphi^* = \frac{1}{2} \operatorname{tg} \varphi = \sqrt{3} a_1 / 2 a_3$ .



$$\begin{aligned} h_1^* &= h_1'' - h_2'', & h_2^* &= h_2'' - h_3'', & h_3^* &= h_1'' + h_2'' + h_3'', & (49) \\ h_1'' &= \frac{1}{3}(2h_1^* + h_2^* + h_3^*), & h_2'' &= \frac{1}{3}(-h_1^* + h_2^* + h_3^*), & h_3'' &= \frac{1}{3}(-h_1^* - 2h_2^* + h_3^*). & (50) \end{aligned}$$

Setzt man  $h$  statt  $h^*$ , so folgt mit Hilfe von (29)

$$h_1' = 2h_1'' - h_2'' - h_3'', \quad h_2' = h_1'' + h_2'' - 2h_3'', \quad h_3' = h_1'' + h_2'' + h_3'', \quad (51)$$

$$h_1'' = \frac{1}{3}(h_1' + h_3'), \quad h_2'' = \frac{1}{3}(-h_1' + h_2' + h_3'), \quad h_3'' = \frac{1}{3}(-h_2' + h_3'). \quad (52)$$

Für Kristallflächen des Kontinuums und für Kanten können die rechten Seiten der Gleichungen (44), (46), (50) und (52) mit 3 multipliziert werden. Im Kontinuum gelten dann dieselben Transformationsgleichungen sowohl für Flächen als für Kanten. Das kommt daher, daß den Gleichungen in beiden Fällen Transformationen von Punktkoordinaten aus einem rhomboedrischen System in ein hexagonales  $60^\circ$ -System zugrunde liegen und daß das primäre und das reziproke Gitter einfache rhomboedrische Translationsgitter sind<sup>1)</sup>.

### B. Hexagonales Translationsgitter.

Die Polkanten des dreifach-primitiven Rhomboeders (Fig. 5) verbinden den Koordinatenursprung mit den Punkten  $[* 101]$ ,  $[* 011]$  und  $[* \bar{1}\bar{1}1]$  des hexagonalen Gitters, dessen Gitterkonstanten  $a_1$  und  $a_3$  sind;  $a''$  ist die Rhomboederkante. Die allgemeinen Transformationsgleichungen sind:

$$\left. \begin{aligned} x_1' &= (2x_1'' - x_2'' - x_3'') \cdot \sin \varphi / \sqrt{3}, \\ x_2' &= (-x_1'' + 2x_2'' - x_3'') \cdot \sin \varphi / \sqrt{3}, \\ x_3' &= (x_1'' + x_2'' + x_3'') \cdot \cos \varphi. \end{aligned} \right\} \quad (53)$$

1) Hierdurch wird auch die Tatsache, auf die P. Niggli, *Lehrb. d. Min.*, 2. Aufl., I, 1924, 120 hinwies, erklärt, daß die Weberschen Symbole, sowohl der Flächen als der Kanten (s. Anhang 4), durch dieselben Transformationsgleichungen in rhomboedrische Symbole übergeführt werden.

Dies hat eine weitere bemerkenswerte Beziehung zur Folge. Bei einem Gitter mit dem Verhältnis  $a_3:a_1 = \sqrt{\frac{3}{2}}$  stehen gleichindizierte Flächen und Kanten aufeinander senkrecht (Kap. 7, am Schluß). Ist das Gitter kein einfach hexagonales, sondern ein rhomboedrisches, so folgt aus Niggli's Feststellung, daß auch in bezug auf die rhomboedrischen Achsen aufeinander senkrecht stehende Flächen und Kanten gleiche Symbole haben müssen. Das rhomboedrische Translationsgitter mit dem Verhältnis  $a_3:a_1 = \sqrt{\frac{3}{2}}$  seiner hexagonalen Achsen ist also identisch mit einem kubischen. Das gleiche Ergebnis kann man aus den Achseneinheiten in der Fig. 4 ableiten. Auf ähnliche Weise ergibt sich, daß ein hexagonales Gitter in quasikubische Zellen (vgl. Z. Kristallogr. **99** (1938) 383) eingeteilt werden kann, wenn  $(a_3/a_1)^2$  rational ist.

## a) Punkte des primären Gitters.

Es ist

$$a'' \sin \varphi = a_1, \quad a'' \cos \varphi = a_3, \quad (54)$$

was, zusammen mit (19) und (42) in (53) eingesetzt, ergibt:

$$\begin{aligned} m'_1 &= \frac{1}{3}(2m''_1 - m''_2 - m''_3), & m'_2 &= \frac{1}{3}(-m'_1 + 2m''_2 - m''_3), \\ m'_3 &= m'_1 + m'_2 + m'_3, \end{aligned} \quad (55)$$

$$\left. \begin{aligned} m''_1 &= m'_1 + \frac{1}{3}m'_3, \\ m''_2 &= m'_2 + \frac{1}{3}m'_3, \\ m''_3 &= -m'_1 - m'_2 + \frac{1}{3}m'_3. \end{aligned} \right\} (56)$$

## b) Punkte des reziproken Gitters.

(26) und (48) sind auch hier wie in A b). einzusetzen; (48) wegen (54) in der Form

$$\begin{aligned} x''_1 &= h''_1/a'' \cos(\varphi - \varphi^*) = h''_1/3 a_3 \cos \varphi \\ &= 2 h''_1/3 a_1 \sin \varphi, \dots \end{aligned}$$

Die Gleichungen (53) gehen über in

$$\left. \begin{aligned} h^*_1 &= \frac{1}{3}(2h''_1 - h''_2 - h''_3), \\ h^*_2 &= \frac{1}{3}(-h''_1 + 2h''_2 - h''_3), \\ h^*_3 &= \frac{1}{3}(h''_1 + h''_2 + h''_3), \end{aligned} \right\} (57)$$

$$\left. \begin{aligned} h''_1 &= h^*_1 + h^*_3, & h''_2 &= h^*_2 + h^*_3, \\ h''_3 &= -h^*_1 - h^*_2 + h^*_3. \end{aligned} \right\} (58)$$

Gleichungen für den Übergang von rhomboedrischen Koordinaten zu ungestrichenen  $m$  und  $u$ , sowie zu  $h^*$  -  $h^{**}$  erhält man durch Einsetzen von (55) bis (58) in (21) und (29).

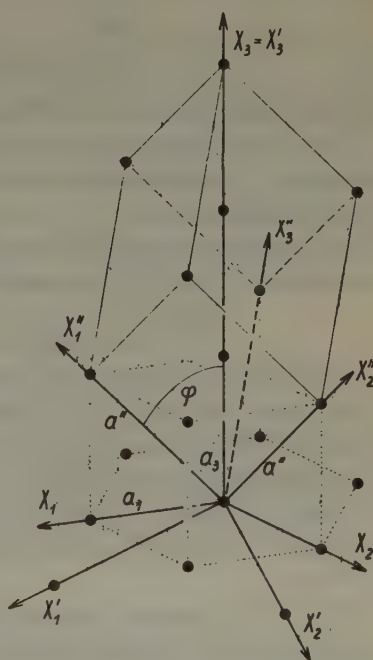


Fig. 5. Lage der hexagonalen und rhomboedrischen Koordinatenachsen in einem hexagonalen Gitter.

## 9. Pseudohexagonale Gitter.

Um hexagonale Kristalle oder Gitter mit pseudohexagonalen zu vergleichen, kann man die letzteren auf ein ähnliches Doppelsystem beziehen wie die hexagonalen. In einem solchen Doppelsystem bleiben die Achsen  $X_1, X_2, X'_1, X'_2$  in einer Ebene; die Achse  $X_3 - X'_3$  braucht aber nicht auf dieser Ebene senkrecht zu stehen. Die Winkel  $\alpha_3$  und  $\alpha'_3$  sind nur annähernd  $120^\circ$  oder  $60^\circ$ . Sind  $a_1$  und  $a_2$  Vektoren in den Richtungen der  $X_1$ - und der  $X_2$ -Achse und von der Länge der Gitterkonstanten

$a_1$  und  $a_2$ , so werden die Richtungen und die Einheitsstrecken der Achsen  $X'_1$  und  $X'_2$  bestimmt durch die Vektoren  $a'_1 = 2a_1 + a_2$  und  $a'_2 = a_1 + 2a_2$ ; es ist

$$\begin{aligned} a_1'^2 &= |a'_1|^2 = 4a_1^2 + a_2^2 + 4a_1a_2 \cos \alpha_3, \\ a_2'^2 &= |a'_2|^2 = a_1^2 + 4a_2^2 + 4a_1a_2 \cos \alpha_3. \end{aligned}$$

Die Winkel  $\beta_1$  zwischen  $X_1$  und  $X'_1$  und  $\beta_2$  zwischen  $X'_2$  und  $X_2$  werden bestimmt durch die Gleichungen

$$\begin{aligned} \cos \beta_1 &= (2a_1 + a_2 \cos \alpha_3)/a'_1, \\ \cos \beta_2 &= (a_1 \cos \alpha_3 + 2a_2)/a'_2. \end{aligned}$$

Der Winkel  $\alpha'_3$  ist gleich  $\alpha_3 - (\beta_1 + \beta_2)$ .

Für die Transformation vom gestrichenen zum ungestrichenen System und umgekehrt sind dieselben Gleichungen zu verwenden wie bei hexagonalen Kristallen.

Die reziproken Achsen haben im allgemeinen Richtungen, die von denen der primären Achsen etwas abweichen.

## 10. Vierachsige Koordinatensysteme.

A. Bravais führte ein vierachsiges Koordinatensystem ein, dessen  $x_3$ -Achse senkrecht auf  $X_0, X_1, X_2$  steht; die letzteren drei Achsen bilden miteinander Winkel von  $120^\circ$ . In den viergliedrigen Flächensymbolen (30) sind die Indizes den Koordinaten der Punkte, in denen die Fläche die vier Achsen schneidet, umgekehrt proportional. Mit Hilfe der Zonen Gleichung (33) würde man die dreigliedrigen Kantensymbole (18) erhalten<sup>1)</sup>.

P. Groth<sup>2)</sup> benutzte ebenfalls ein vierachsiges System, jedoch mit Winkeln von  $60^\circ$  zwischen den Achsen  $H = X'_0, K = X'_1, \mathcal{E} = X'_2$ . Die Flächenindizes sind wie bei Bravais definiert und daher ebenfalls viergliedrig. Die Symbole der drei Flächen, die durch Drehung um die dreizählige Achse zur Deckung kommen, sind  $(h'_0 h'_1 h'_2 h'_3), (h'_1 h'_2 h'_0 h'_3), (h'_2 h'_0 h'_1 h'_3)$ , wobei  $h'_2 = h'_1 - h'_0$ ; das sind aber, wenn man den ersten Index durch ein Sternchen ersetzt (weil die drei ersten Indizes der Vorzeichen wegen doch keinen zyklischen Rhythmus aufweisen), die dreigliedrigen Symbole des  $60^\circ$ -Systems (31). Kantensymbole werden mit Hilfe der Determinantenrechnung aus Flächensymbolen unter Fortlassung der der  $\mathcal{E}$ -Achse zu-

1) Falsch ist es jedoch, hier den zusätzlichen Index  $u'_0 = -(u'_1 + u'_2)$  aus (17) einzuführen, wie z. B. in G. Tschermaks Lehrbuch der Mineralogie, 9. Aufl. 1923, S. 65.

2) P. Groth, Mineralog. Mitt. gesammelt v. G. Tschermak, 1874, 223.

geordneten Indizes bestimmt. Es müßten daher nach der Zonengleichung (34) die viergliedrigen Kantenindizes (17) resultieren.

Das hier entwickelte Doppelsystem erweist sich als eine auf der Gittervorstellung beruhende Vereinigung der Systeme von Bravais und Groth. Der wesentliche Unterschied liegt darin, daß auf die zusätzliche Koordinatenachse  $X_0$  oder  $X'_0$  verzichtet wurde und daß dadurch der erste Index eines viergliedrigen Symbols zu einer reinen Rechengröße wird.

Man hat sich daran gewöhnt, im Bravais'schen (und im Groth'schen) Koordinatensystem ein Abbild der hexagonalen Symmetrie zu sehen. Das ist jedoch nicht richtig, denn das Koordinatensystem wird im Gegensatz zum Kristallgitter von den Symmetrieeoperationen überhaupt nicht betroffen. Es soll nur ein Bezugssystem sein, in dem die Elemente des Gitters möglichst einfache und übersichtliche Symbole erhalten. Weil aber die Symbole und ihre wechselseitigen Beziehungen in einem dreiachsigen System einfacher sind als in einem vierachsigen, ist die zusätzliche Achse nicht nur überflüssig, sondern auch hinderlich<sup>1)</sup>.

### Anhang: Frühere Kantensymbolisierungen und ihre Beziehungen zu den hier abgeleiteten.

1. V. de Souza-Brandão<sup>2)</sup> definiert die Kantenindizes als Projektionen einer Kantenstrecke auf die Koordinatenachsen; dabei behandelt er sowohl ein  $60^\circ$ -System als auch ein  $120^\circ$ -System. Der zweite Fall soll an Hand der Fig. 6 erläutert werden. Es seien  $k_0, k_1, k_2, k_3$  die Brandäoschen Kantenindizes, also etwa die Koordinaten eines Punktes  $P$  der Kante  $K$ . Sind  $a_i, i = 1, 2, 3$ , die Achseneinheiten und  $u_i$  die üblichen Kantenindizes, so wird

$$k_1 = u_1 - \frac{1}{2}u_2, \quad k_2 = u_2 - \frac{1}{2}u_1, \quad k_3 = u_3^3). \quad (59)$$

Aus (59) und der Fig. 6 läßt sich ferner für den zusätzlichen Index leicht ableiten

$$k_0 = -(k_1 + k_2) = -\frac{1}{2}(u_1 + u_2).$$

Die zu den Achsen  $X_1$  und  $X_2$  senkrechten Ebenen durch  $P$  schneiden auf der  $X'_1$ - und der  $X'_2$ -Achse die Strecken  $a'_1 u'_1$  und  $a'_1 u'_2$  ab. Es ist

$$\frac{1}{2}a'_1 u'_1 \sqrt{3} = a_1 k_1, \quad \frac{1}{2}a'_1 u'_2 \sqrt{3} = a_1 k_2, \quad a'_3 u'_3 = a_3 k_3.$$

1) Im mineralogischen Unterricht kann man, um den Weg über das reziproke Gitter zu vermeiden, die Richtung der  $X_0$ -Achse als Hilfsgerade zur Ableitung des zusätzlichen Indexwertes beibehalten: die Flächen, in die eine Fläche ( $h_1 h_2 h_3$ ) durch Drehung um die dreizählige Achse übergeführt wird, schneiden auf der  $X_1$ - bzw.  $X_2$ -Achse die gleiche Strecke  $-x_0/a_1 = 1/h_0$  ab wie ( $h_1 h_2 h_3$ ) auf der Hilfsgeraden.

2) V. Brandão, Z. Kristallogr. 23 (1894) 463.

3) Um das Auftreten gebrochener Indizes zu vermeiden, schreibt Brandão statt (59) das Verhältnis  $k_1:k_2:k_3 = (u_1 - \frac{1}{2}u_2):(u_2 - \frac{1}{2}u_1):u_3$ .



Daraus folgt, wegen  $a'_1 = a_1/\sqrt{3}$  und  $a'_3 = a_3$ ,

$$k_1 = 3u'_1/2, \quad k_2 = 3u'_2/2, \quad k_3 = u'_3, \quad k_0 = -3(u'_1 + u'_2)/2$$

oder

$$k_0 : k_1 : k_2 : k_3 = -(u'_1 + u'_2) : u'_1 : u'_2 : 2u'_3/3.$$

Brandãos Kantenindizes sind somit, vom rationalen Faktor  $\frac{2}{3}$  für die  $X_3$ -Achse abgesehen, gleich den Indizes der viergliedrigen Kantensymbole (17). Da wir hier

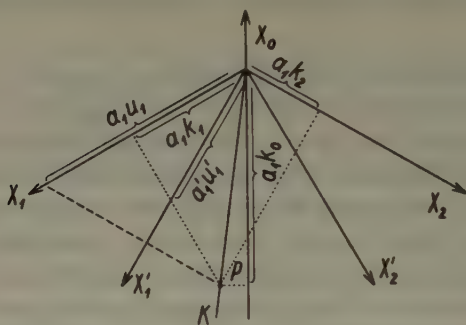


Fig. 6. Kantenindizes und Punktkoordinaten nach V. de Souza-Brandão.

vom  $120^\circ$ -System ausgingen, sind die zugehörigen Flächensymbole ebenfalls viergliedrig (30).

Auf ganz ähnliche Weise führt Brandãos  $60^\circ$ -System zu dreigliedrigen Flächensymbolen (31) und ebenfalls dreigliedrigen Kantensymbolen

$$k'_0 : k'_1 : k'_2 : k'_3 = (u_1 - u_2) : u_1 : u_2 : 2u_3;$$

Brandãos zusätzlicher Index  $k_0$  ist überflüssig, weil er wie in (15) für ein Kantenkomplex-Symbol nicht verwendbar ist.

Die Zonengleichung läßt sich in keinem der beiden Systeme anwenden, weil Flächen- und Kantensymbole nicht auf das gleiche Koordinatensystem bezogen werden.

2. E. S. Fedorow war lange gegen die Einführung überzähliger Indizes und setzte sich aus diesem Grund für die Verwendung der Millerschen rhomboedrischen Indizes auch für hexagonale Kristalle ein<sup>1)</sup>. Durch die irrige Annahme, daß ein hexagonaler Kristall mit dem Verhältnis der Achseneinheiten  $a_3 : a_1 = 1$  sich auch in physikalischer Hinsicht wie ein kubischer verhalten müßte, führte er für diesen »hexagonal-isotropen Komplex« eine Indizierung ein, die einer Kante die gleichen Symbole zuordnet wie der auf ihr senkrecht stehenden Fläche<sup>2)</sup>. Fedorows System bildet den Übergang von den Systemen Brandãos zu dem hier entwickelten. Flächenindizes  $p_1 = h'_1$ ,  $p_2 = h'_2$ ,  $p_0 = h'_3$  werden wie bei Groth auf das  $60^\circ$ -System  $X'_1 X'_2 X'_3$  bezogen; das selbe System, jedoch nach Brandãos Koordinaten-

1) E. v. Fedorow, Z. Kristallogr. **24** (1894) 132.

2) E. v. Fedorow, Z. Kristallogr. **35** (1902) 75.

definition, die Kantenindizes  $r_1 = p_1$ ,  $r_2 = p_2$ ,  $r_0 = p_0$ . Ihnen entsprechen also gewöhnliche Kantenindizes in einem  $120^\circ$ -System<sup>1)</sup>. Die Flächenindizes  $p_1 p_2 p_0$  und die Kantenindizes  $r_1 r_2 r_0$  können daher die Zonengleichung nicht befriedigen. Die Größen, die man durch Anwendung der Zonengleichung für die Schnittkante zweier Ebenen erhält, also unsere Kantenindizes  $u'_1 u'_2 u'_3$  im  $60^\circ$ -System, nennt Fedorow Subindizes der Kante. Subindizes einer Fläche erhält man mittels der Zonengleichung aus den Indizes zweier Kanten, die in der Fläche liegen. Sie sind also übliche Kantenindizes im  $120^\circ$ -System mit den Achseneinheiten  $2 a_1/\sqrt{3}$  und  $a_3 = a_1$ <sup>1)</sup>.

Fedorow hat dreiachsige Systeme und dreigliedrige Symbole benutzt. Die Möglichkeit einer zusätzlichen vierten Achse und eines vierten Index erwähnt er nur kurz. In einer späteren Mitteilung operiert er jedoch mit einem vierachsigen System, dessen drei in einer Ebene liegende Achsen mit ihren positiven Richtungen Winkel von  $120^\circ$  einschließen. Als Kantenindizes schlägt er vier Vektoren parallel den vier Achsen vor, führt jedoch diesen Vorschlag nur für einige spezielle Kantenrichtungen aus<sup>2)</sup>.

3. C. Viola<sup>3)</sup> bezieht Flächen auf das vierachsige  $120^\circ$ -System  $X_0 X_1 X_2 X_3$  und Kanten als zugehörige Polarflächen auf das Polarsystem  $X_0^* X_1^* X_2^* X_3^*$ . Das gibt viergliedrige Flächensymbole und dreigliedrige Kantensymbole. Um zu viergliedrigen Kantensymbolen zu gelangen, kehrt Viola die Richtung der  $X_2^*$ -Achse um und erhält für die polaren Achsen ein  $120^\circ$ -System. Das Zonengesetz nimmt dadurch die Form  $h_1 u_1 - h_2 u_2 + h_3 u_3 = 0$  an. Flächen ( $h_0 h_1 h_2 0$ ) stehen nicht senkrecht auf gleichindizierten Kanten.

Zum gleichen Ergebnis wäre Viola auch ohne Benutzung von Polarachsen gelangt, wenn er für die Kantenindizierung die Richtung der  $X_2$ -Achse umgekehrt und damit ein  $60^\circ$ -System eingeführt hätte.

4. L. Weber<sup>4)</sup> hat die vektorielle Kantensymbolik, wie sie bereits Fedorow andeutete, konsequent durchgeführt. Bezogen werden Flächen und Kanten auf das vierachsige  $120^\circ$ -System. Flächenindizes sind die Bravais'schen  $h_0 h_1 h_2 h_3$ . Die Kantenindizes werden folgendermaßen definiert.

Die Strecke  $OP$  vom Koordinatenursprung zu einem Kantenpunkt  $P$  kann als Vektorsumme

$$u_1 a_1 + u_2 a_2 + u_3 a_3 = u'_0 a_0 + u'_1 a_1 + u'_2 a_2 + u'_3 a_3$$

dargestellt werden, wobei  $a_1, a_2, a_3$  Vektoren in der Richtung der Achsen des dreiachsigen  $120^\circ$ -Systems und von der Länge der Achseneinheiten sind;  $a_0$  ist der zusätzlichen Koordinatenachse zugeordnet. Es gibt beliebig viele  $u'_0, u'_1, u'_2$ , die die

1) Wählt man wegen der Groth'schen Aufstellung im System  $X'_1 X'_2 X'_3$  die Achseneinheiten  $a_1$  und  $a_3 = a_1$  und folglich im System  $X_1 X_2 X_3$  die Einheiten  $\sqrt{3} a_1$  und  $a_3 = a_1$ , so sind  $r_1, r_2, r_0$  nicht auf dieses System bezogen, sondern infolge der abweichenden Koordinatendefinition auf ein  $120^\circ$ -System mit den Einheiten  $2 a_1/\sqrt{3}$  und  $a_1$ . Fedorows Kante  $[r_1 r_2 r_0] = [p_1 p_2 p_0]$  erhält nach (39) in unserem Doppelsystem das Symbol  $[*p_1, p_2, 3 p_0/2]$ .

2) E. v. Fedorow, Z. Kristallogr. 53 (1913) 178.

3) C. Viola, Z. Kristallogr. 46 (1909) 345.

4) L. Weber, Z. Kristallogr. 57 (1922) 200.

Gleichung befriedigen. Um zu einer eindeutigen Lösung zu gelangen, setzt Weber  $u'_0 + u'_1 + u'_2 = 0$  analog der Beziehung  $h_0 + h_1 + h_2 = 0$  bei Bravais' Flächenindizes. Dann erhält man für die Kantenindizes

$$u'_0 = -(u_1 + u_2)/3, \quad u'_1 = (2u_1 - u_2)/3, \quad u'_2 = (2u_2 - u_1)/3, \quad u'_3 = u_3,$$

oder, wie ein Vergleich mit (22) zeigt, die Kantenindizes im  $60^\circ$ -System.

Die Zonengleichung gilt in der viergliedrigen Form

$$h_0 u'_0 + h_1 u'_1 + h_2 u'_2 + h_3 u'_3 = 0.$$

Sie ist für die Berechnungen jedoch nicht direkt anwendbar; es ist  $u'_0$  durch  $-(u'_1 + u'_2)$  oder  $h_0$  durch  $-(h_1 + h_2)$  zu ersetzen, je nachdem eine Kante als Schnittgerade zweier bekannter Flächen oder eine Fläche, die durch zwei bekannte Kanten geht, indiziert werden soll. Die Zonengleichung geht dabei über in

$$(h_1 - h_0) u'_1 + (h_2 - h_0) u'_2 + h_3 u'_3 = 0 \quad (60)$$

bzw.

$$(u'_1 - u'_0) h_1 + (u'_2 - u'_0) h_2 + u'_3 h_3 = 0^1). \quad (61)$$

Ersetzt man in (60) und (61) auch  $h_0$  durch  $-(h_1 + h_2)$  bzw.  $u'_0$  durch  $-(u'_1 + u'_2)$ , so nehmen die Gleichungen die Form an:

$$(2h_1 + h_2) u'_1 + (h_1 + 2h_2) u'_2 + h_3 u'_3 = 0 \quad (62)$$

und

$$(2u'_1 + u'_2) h_1 + (u'_1 + 2u'_2) h_2 + u'_3 h_3 = 0. \quad (63)$$

Hieraus folgt mit Rücksicht auf (29) und (21), daß (62) die Zonengleichung im  $60^\circ$ -System und (63) die Zonengleichung im  $120^\circ$ -System ist.

Für Punkte des primären Gitters führte L. Weber in der gleichen Weise wie bei den Kantenindizes vier Vektoren parallel den Achsen  $X_0, X_1, X_2, X_3$  als Koordinaten ein<sup>2)</sup>.

L. Webers Symbolisierung zeichnet sich durch Eleganz aus; sie hat jedoch den Nachteil, daß die Zonengleichung ihre einfache Form einbüßt. Einen ähnlichen Ausdruck wie (61) erhält die Netzebenengleichung und wird daher zur Berechnung von Strukturfaktoren ungeeignet.

I. Schaake<sup>3)</sup> machte den Vorschlag, auch Punkte des reziproken Gitters durch Fedorow-Webersche Koordinaten darzustellen. Das ist jedoch unzweckmäßig, denn die reziproken Punkte werden durch gewöhnliche Koordinaten eines  $60^\circ$ -Systems in gleich vollkommener Weise wiedergegeben, wie die Flächen durch die Bravais'schen Symbole des  $120^\circ$ -Systems.

5. M. Hey<sup>4)</sup> versuchte, die Indizes der Schnittekante zweier Flächen mit Hilfe

1) Die eingeklammerten Ausdrücke werden in der neueren russischen Literatur als Subindizes bezeichnet (W. W. Doliwo-Dobrowolskij, Kristallografija, 1937; O. M. Ansches, Rechnerische und graphische Methoden der Kristallographie, 1939, 32, russ.).

2) L. Weber, Schweizer. Min. und Petrogr. Mitt. 5 (1925) 58.

3) I. Schaake, Z. Kristallogr. 91 (1935) 466.

4) M. Hey, Min. Mag. 22 (1930) 283.

der gnomonischen Projektion bzw. der Linearprojektion zu bestimmen. Da er jedoch in den Ableitungen den Ausdruck  $c/a$  nicht berücksichtigt, also unabsichtlich gleich Eins setzt, sind seine Betrachtungen nicht allgemein gültig.

### Zusammenfassung.

1. Es gibt nur zwei Koordinatensysteme, in denen die Symbole aller Flächen einer hexagonalen Form oder aller Kanten oder Punkte eines hexagonalen Komplexes sich durch vier, im allgemeinen verschiedene, Indexwerte ausdrücken lassen. Das sind die bekannten Systeme nach Bravais ( $120^\circ$  zwischen  $X_1$ - und  $X_2$ -Achse) und Groth ( $60^\circ$  zwischen den beiden Achsen).  $X_3$ -Achse ist die drei- oder sechszählige Drehungsachse; sie steht senkrecht auf  $X_1$  und  $X_2$ . Die zusätzliche vierte Koordinatenachse, die Bravais und Groth den dreiachsigen Systemen hinzufügten, ist überflüssig.

2. Im  $120^\circ$ -System lauten die Symbole dreier Flächen, die durch Drehung um die dreizählige Achse ineinander übergeführt werden, wie bei Bravais

$$(h_0 h_1 h_2 h_3), \quad (h_2 h_0 h_1 h_3), \quad (h_1 h_2 h_0 h_3), \quad h_0 = -(h_1 + h_2);$$

der erste Index dieser Symbole ist keiner Koordinatenachse zugeordnet; er soll nur die zyklische Vertauschung der Indizes  $h_0, h_1, h_2$  erleichtern und die Verwendung der Symbole für Flächenformen ermöglichen. Die Kantensymbole sind

$$[* u_1 u_2 u_3], \quad [* \bar{u}_2 u_0 u_3], \quad [* \bar{u}_0 \bar{u}_1 u_3], \quad u_0 = u_1 - u_2.$$

Die Indizes  $u_0, u_1, u_2$  sind nicht zyklisch vertauschbar; die Symbole sind daher dreigliedrig. Das Sternchen ist hinzugefügt, um Verwechslung mit rhomboedrischen Symbolen zu vermeiden.

3. Das  $60^\circ$ -System hat die Groth'schen Flächensymbole

$$(* h'_1 h'_2 h'_3), \quad (* \bar{h}'_2 h'_0 h'_3), \quad (* \bar{h}'_0 \bar{h}'_1 h'_3), \quad h'_0 = h'_1 - h'_2$$

und die Kantensymbole wie bei Groth und Weber:

$$[u'_0 u'_1 u'_2 u'_3], \quad [u'_2 u'_0 u'_1 u'_3], \quad [u'_1 u'_2 u'_0 u'_3], \quad u'_0 = -(u'_1 + u'_2);$$

jedes Kantensymbol kann als Symbol eines Kantenkomplexes gebraucht werden.

4. Für Punkte des primären und des reziproken Gitters gelten die Kantensymbole.

5. In jedem der beiden Systeme läßt sich die Zonengleichung [(33) bzw. (34)] und die Netzebenengleichung [(35) bzw. (36)] in der einfachen Form anwenden. Indizes beider Systeme dürfen in diesen Gleichungen



nicht kombiniert werden. Der zusätzliche Index viergliedriger Symbole ist stets fortzulassen.

6. Die Transformationsgleichungen für den Übergang von einem System zum anderen sind:

$$h_0 = -\frac{1}{3}(h'_1 + h'_2), \quad h_1 = \frac{1}{3}(2h'_1 - h'_2), \quad h_2 = \frac{1}{3}(2h'_2 - h'_1), \quad h_3 = h'_3$$

oder

$$h'_1 = 2h_1 + h_2, \quad h'_2 = h_1 + 2h_2, \quad h'_3 = h_3.$$

In diesen Gleichungen bedeuten die ungestrichenen Indizes ganz allgemein Indizes viergliedriger Symbole (Bravais'sche Flächensymbole im  $120^\circ$ -System, Kanten- und Punktsymbole im  $60^\circ$ -System) und die gestrichenen Indizes solche dreigliedriger Symbole (Groth'sche Flächensymbole im  $60^\circ$ -System, Kanten- und Punktsymbole im  $120^\circ$ -System). Die Lage der Koordinatenachsen und die Größe der Achseneinheiten beider Systeme gibt Fig. 3 wieder.

Max-Planck-Institut, Berlin-Dahlem, Januar 1940.

Eingegangen am 1. Februar 1940.

## Kürzere Originalmitteilungen und Notizen.

## Space-Group of Anthraquinone Crystals.

By K. Banerjee, D. Sc., and S. N. Sengupta, M. Sc., Dacca University.

Determination of the space-group of anthraquinone was attempted by Hertel and Römer<sup>1)</sup>, Caspari<sup>2)</sup> and Banerjee and Guha<sup>3)</sup>. But it has proved too puzzling so long mainly for the large number of groups of systematic absent planes which this crystal show that are not requisite for any space-group. Thus ambiguities arose in the determination of its space-group, since one can choose out of the absent planes different combinations corresponding to different space-groups. Caspari found from his measurements that the  $hkl$  planes are absent when  $h + k$  is odd. From this he concluded that the space-group is  $D_2C$  222, though contrary to the results of the goniometric measurements which indicate a holohedral point-group. Banerjee and Guha concluded that the space-group is  $D_{2h}^{13} pmmn$ . A Fourier projection on the (001) plane was obtained by the present authors. The 8 molecules in the unit cell were found in this projection to conform to two groups, the molecular centres being projected on the points 0,0;  $a/2$ , 0; 0,  $b/2$ ;  $a/2$ ,  $b/2$ , for one group and  $a/4$ ,  $b/4$ ;  $3a/4$ ,  $b/4$ ;  $a/4$ ,  $3b/4$ ;  $3a/4$ ,  $3b/4$  for the other. For the space-group  $D_{2h}^{13} pmmn$  and with the molecules in the above positions it follows that all molecules in one of the two groups must possess pairs of planes of symmetry at right angles to each other. The positions of the electron distribution peaks, however, show that the molecular plane should be tilted about  $b$ -axis and this is also corroborated by the magnetic measurements of S. Banerjee<sup>4)</sup>. Such a tilt cannot be reconciled with the pair of molecular planes of symmetry. Thus a re-examination of the problem was found necessary, and on indexing the reflection spots obtained on a Weissenberg Goniometer photograph very carefully, the following types of absent planes have been observed.

$Ok\bar{l}$  absent when  $k$  is not divisible by 4,

$h0\bar{l}$  absent when  $h$  is not divisible by 4,

$h\bar{k}0$  absent when either  $h$  or  $k$  is odd or  $h + k$  not divisible by 4.

$hkl$  planes absent when  $h + k$  is odd.

In the paper by Banerjee and Guha due to wrong indexing of some of the very weak planes all the above regularities were not apparent.

Since the length of the  $c$ -axis is 3.96 Å. U the (001) plane cannot be a simple plane of symmetry since in that case either there should be two molecules one above the other along the  $c$ -axis or the molecular plane should be a plane of symmetry and lie parallel to (001). For the former there is not sufficient space and the latter is against the magnetic data and the results of fourier projection on this plane.

1) E. Hertel und H. Römer, Z. f. physik. Chem. 11 B (1934) 90.

2) W. A. Caspari, Proc. Roy. Soc., Vol. 136 A, p. 82, 1932.

3) K. Banerjee und B. C. Guha, Ind. Jour. Phys. vol. IX, p. 287, 1934.

4) S. Banerjee, Z. Kristallogr. 100 (1938) 346.

A molecular plane of symmetry parallel to the (100) plane also cannot be reconciled with the molecular tilt as shown by the fourier projection as well as magnetic measurement so this plane cannot be a simple plane of symmetry for in that case the plane of symmetry must pass through either of the two groups of molecules.

Owing to the tilt about the  $b$ -axis, the  $a$ -axis cannot be a molecular axis of symmetry.

The  $z$ -axis should be a screw axis of symmetry, not for otherwise there should be accommodation for two molecules one above the other. The cell dimension of only 3.98 Å along this axis precludes this possibility.

It was found that none of the space-groups of orthorhombic symmetry conformed to all these conditions except  $D_{2h}^8 Pbab$ . The face-centering condition that  $hkl$  planes are absent when  $h + k$  is odd is not explained by this space-group; further, grave difficulties arose when we tried to explain the intensities of the  $00l$  planes.

Encountered with these difficulties we took two photographs about the  $110$  and  $1\bar{1}0$  axes respectively. It was found that the two photographs are different. The primitive translations along these directions are halved and quartered respectively. This proved conclusively that the crystal does not possess orthorhombic symmetry but monoclinic. Since the crystal possesses a centre of symmetry it is concluded that the crystal belongs to the monoclinic prismatic class. These  $(110)$  and  $(1\bar{1}0)$  directions according to the old system are the two oblique axes in the new system and the axial lengths are 15.76 and 7.85 Å. U. respectively. Thus the unit cell contains two molecules, and on indexing the reflecting planes according to the new system it is found that the  $h0l$  planes become absent when  $h$  is odd. Thus the space-group is  $C_{2h}^5 P2_1/a$ .

Physics Laboratory, Dacca University.

Received october 18, 1939.

---

## On the Crystal Structure of Montmorillonite and Halloysite.

By C. H. Edelman and J. Ch. L. Favejee, Wageningen (Netherlands).

The mineral montmorillonite belongs to the principal constituents of clays and soils and as such is of very great interest. Many authors have already contributed towards a more accurate knowledge of the chemical composition and of the behaviour of this mineral, but nevertheless several problems of primary importance remain to be solved definitely.

There are many difficulties in the derivation of the formula of montmorillonite from the existing analyses. These difficulties can be reduced to different causes:

1. many analyses were made from impure material as has appeared afterwards.
2. the natural mineral contains considerable quantities of adsorbed bases, which are usually not taken into account as such.
3. the particle size of the mineral is as a rule very small, which may lead to differences between real and ideal composition.

Most authors, however, agree with the formula  $Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O \cdot nH_2O$  or  $Al_2Si_4O_{10}(OH)_2 \cdot nH_2O$ , with isomorphous substitution of *Mg* and *Fe* for *Al*. This formula forms the basis of the determination of the crystal structure by Hofmann, Endell and Wilm (1933) (see also Maegdefrau and Hofmann, 1937), schematically represented in fig. 1a. The possibilities of variation of this composition owing to isomorphous substitution are not yet precisely known. This problem has recently been studied by Nagelschmidt (1938).

The structure according to Hofmann et al. is based, like that of other silicates with the structural group  $Si_2O_5$ , on the great conformity of two-dimensional sheets of  $SiO_4$ -tetrahedra and of the sheetlike unit  $Al_2(OH)_6$  resp.  $Mg_3(OH)_6$ ; this conformity has been posed by Pauling (1930) as a fundament of the structure of the micas and mica-like minerals which principle has proved to be a great success. The structural unit  $Al_2Si_4O_{10}(OH)_2$  in the structure of Hofmann is precisely that of the mineral pyrophyllite according to the determination of the structure by Gruner (1934), schematically represented in fig. 1b.



Holzner (1935) arrives by calculations of the analytical data at a slightly different formula  $Al_{2.5}Si_4O_{10}(OH)_3$ . He brings the structure into agreement with this formula by suggesting that the lattice consists of a pile of  $Al_2(OH)_6$  and of a hypothetical structural unit,  $Al_{1/2}Si_2O_5$ . This unit, whose type deviates to some extent from the one assumed by Pauling, and  $Al_2(OH)_6$  occur in the proportion 4:1, so  $Al_2(OH)_6$

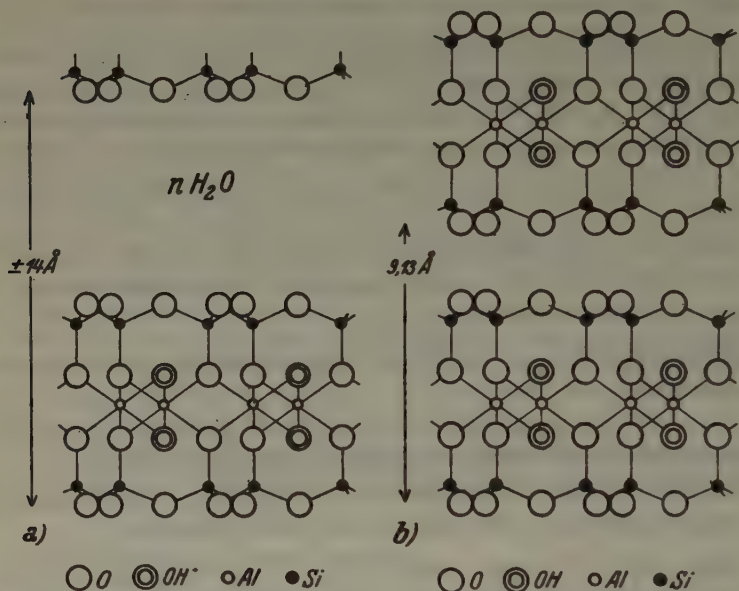
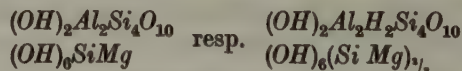


Fig. 1. Scheme of the crystal structure of montmorillonite after Hofmann et al. (a), and of pyrophyllite after Gruner (b).

$\cdot 4 Al_{1/2}Si_2O_5 = Al_{1/2}Si_8O_{20}(OH)_6$  or  $Al_{2.5}Si_4O_{10}(OH)_3$ . Holzner's proposal finds no foundation in crystalchemistry and has met with no approval.

On the basis of an older formula for montmorillonite originally proposed by Kerr (1932), viz.  $MgO \cdot Al_2O_3 \cdot 5SiO_2 \cdot 5-8H_2O$ , de Lapparent (1938) has proposed another scheme; two variants of this scheme are:



or in words, a combination of pyrophyllite layers with brucite layers  $Mg_3(OH)_6$  in which Si has been substituted for 2Mg. In the second variant the "pyrophyllite"-layer is bivalent positive and the "brucite"-

layer is bivalent negative which would have to promote the mutual attraction of the two layers. The thickness of this combined pyrophyllite-brucite layer — according to the scheme of de Lapparent — is greater than the (001)-spacing determined by X-ray analysis; so this scheme cannot be correct.

The conceptions of Holzner and de Lapparent can therefore not be considered as an improvement on the proposals of Hofmann et al. (1933), which were later on the strength of X-ray examination subjected to criticism by Bradley, Grim and Clark (1937) and by Hendricks and Jefferson (1938).

Yet the structure according to Hofmann et al. cannot completely satisfy, as it gives no explanation of the typical properties of montmorillonite. These properties are:

1. the linear swelling of the crystal lattice.
2. the powerful cation adsorption and the particular nature of this adsorption.

1. The linear swelling appears from a comparison of the X-ray photographs of material with varying water content. Air-dry montmorillonite has a (001)-spacing of about 15 Å, while strongly dried montmorillonite has one of about 10,5 Å. This phenomenon was discovered by Hofmann et al. (1933) and has led to much experimental research (Hofmann and Bilke, 1936, Nagelschmidt, 1936, Bradley, Grim and Clark, 1937). The wateradsorption is so powerful, that dried montmorillonite must be considered as a hygroscopical substance. It is striking that the mineral pyrophyllite, with a composition practically identical to dried montmorillonite, and — according to Hofmann's conception — with a nearly equal crystal structure, shows no trace of swelling or even of wateradsorption and must be considered as a hydrophobic substance.

The variability of the (001)-spacing means that the adsorbed water at least for a considerable part finds a place between the sheets  $Al_2Si_4O_{10}(OH)_2$ , from which we might derive, that these (001)-surfaces have a strong polarizing effect on water.

As the (001)-surface in pyrophyllite shows nothing of this kind, the conclusion seems warranted that these (001)-surfaces are non-reactive as regards water. This contrast between the behaviour of these surfaces in pyrophyllite and montmorillonite is entirely at variance with the current view that the crystal structures of the minerals are identical.

2. Just as the linear swelling the adsorbing properties of montmorillonite also led to much research. Many authors mention a base-exchange capacity of about 100 m. e. per 100 gr. It must be added, that this high value is little influenced by the composition of the material (so independent of the content of *Mg* or *Fe* in the octahedral sheet  $Al_2(OH)_6$ ) and also by its grainsize. The latter fact points to the base-exchange capacity being a property characteristic of the lattice structure; it is also clear that the bases find their places at least to a large extent on the (001)-planes, to which the bases have access from aside. A new and strong argument for this train of thought has recently been given by Giesecking (1939) who has studied the adsorption of very great organic cations to montmorillonite and who has been able to state that the adsorption of the largest of these cations increased the (001)-spacing to 30 Å, while the swelling and shrinking capacity of the montmorillonite lattice as regards water was lost in the process.

From the above it is therefore obvious that the adsorbing capacity of montmorillonite is a property of the (001)-planes. When we again compare the behaviour of montmorillonite with that of the non-adsorbing pyrophyllite, it appears that the striking base-exchange capacity of montmorillonite cannot be explained by the nature of the (001)-surfaces of the crystal structure of montmorillonite according to Hofmann et al.

Marshall (1935) has tried to explain the adsorption phenomenon of montmorillonite from the possibility that aluminium-ions might be substituted for silicon-ions, owing to which the layers must get a negative charge, which might be responsible both for the adsorption of bases and water. From this possibility, however, it might be expected that the adsorption capacity of montmorillonite would have to vary with the content of aluminium in the tetrahedra, while the ideal montmorillonite would then have to be non-reactive. But experiments do not show that this is the case; as has already been remarked, the base-exchange capacity is not influenced by the composition of the material, so that Marshall's hypothesis is not acceptable as a general explanation of base-exchange of montmorillonite.

These considerations led one of the present authors (Edelman 1935, 1937) some years ago to the conviction that the structure according to Hofmann has to be altered in such a way, that the strong activity of the (001)-planes as regards water and bases is also expressed in the crystal structure. It is plausible for all sorts of reasons that this activity is due to the presence of hydroxyl-ions, which take up a lattice position

on the surfaces of the layers. Thus the question presents itself, whether it is possible to realize such a structural principle.

As has already been explained, the layer structures of the silicates with the group  $Si_2O_5$  are based on the conformity of the corresponding dimensions in the  $Al_2(OH)_6$ , resp.  $Mg_3(OH)_6$  layer, and in the sheet-like combination of  $SiO_4$  tetrahedra. Hitherto it has been assumed that these  $SiO_4$ -tetrahedra are arranged in the way represented schematically in fig. 2b. Now the possibility exists of another arrangement, which is suitable as a structural element for layer-lattices; it is represented in fig. 2a. Such an arrangement occurs in the mineral cristobalite ( $SiO_2$ ), according to (114). In the latter case, represented in fig. 3, the successive nets are joined together, because the fourth oxygen is placed alternately

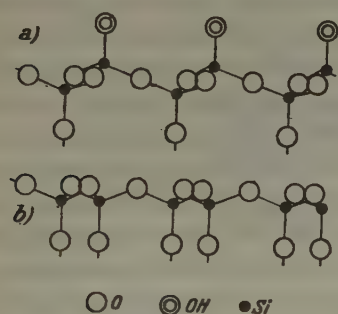


Fig. 2. Scheme of layers of  $-OSi_2O_3OH$  (a) and  $>O_2Si_2O_3$  (b).

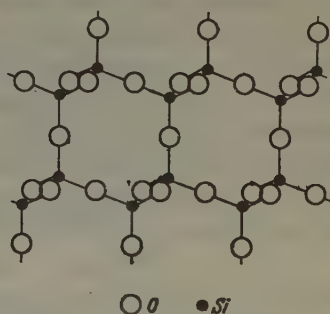


Fig. 3. Scheme of the crystal structure of cristobalite according to (114).

beneath and above the net of oxygens. From this arrangement a sheet-like element may be derived, suitable for layer-structures of silicates, by substituting the oxygens, occurring on one of the sides of the sheet, by hydroxyls, while the oxygens on the other side can effect the combination with other sheet-like elements.

Whereas the usual group  $Si_2O_5$  can be written as  $>O_2Si_2O_3$ , the one meant by us can be represented by  $-OSi_2O_3OH$ . In the layer this group has in principle the same dimensions as the normal group  $Si_2O_5$ ; then it can in similar ways be combined with sheets of  $Al_2(OH)_6$  or  $Mg_3(OH)_6$ . We think that this combination actually occurs in montmorillonite (fig. 4), and so the formula becomes  $Al_2(OH)_4O_2Si_4O_6(OH)_2 \cdot nH_2O^{(1)}$ .

1) In this scheme the connection  $Si-O-Si$  is straight, which might give rise to objections. Of course our model cannot serve as a detailed geometrical description of the structure and the position of oxygens and silicons can to a certain extent be varied, without changing the principle of the structure.



Of late years we have occupied ourselves with the question whether it would be possible by experimental research to prove the correctness of the structural principle here developed and the formula thus obtained.

Although we have extensive material at our disposal obtained from samples with varying watercontent and several adsorbed bases, which data will, as we hope, later be published, we have as yet not been able to derive from these X-ray data a definite argument in favour of our

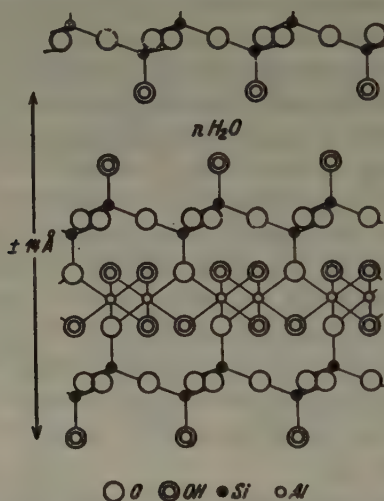


Fig. 4. Scheme of the crystal structure of montmorillonite proposed by the authors.

proposal and against that of Hofmann. The difficulty lies herein, that no more than other authors we have hitherto succeeded in showing (*hkl*)-interferences. Besides basal-interferences only prism-interferences occur and these give no decisive answer as to the arrangement in the sheets of the layer-lattice; the alternation, which we want to propose in the structure according to Hofmann, need have no influence on the place and the indexing of the interferences. Naturally the intensities of the interferences should change, but these intensities are, according to our experience, fairly strongly dependent on the nature of the adsorbed bases and on the watercontent, so that as yet it is practically impossible to verify the structure by calculating the intensities. Conversely, however, X-ray examination has yielded no single argument which speaks against our idea.

A second group of arguments in favour of or against our proposal can be derived from dehydration and rehydration phenomena of mont-

morillonite. The ideal formula of montmorillonite according to our scheme is  $Al_2(OH)_4O_2Si_2O_6(OH)_2$  and so the mineral should contain  $3H_2O$  per  $Al_2O_3$ . Some investigations on dehydration of montmorillonite have already been mentioned on p. 419. From these investigations it appears that the mineral at  $245^\circ C$  contains only about  $1H_2O$  per  $Al_2O_3$ . Dried at  $105^\circ C$  it contains about  $2H_2O$ , in vacuo at roomtemperature 2 to  $3H_2O$ , with a  $p_{H_2O}$  of 2,5 mm at roomtemperature already about  $4H_2O$  and airdry 5 to  $6H_2O$ . The conclusion of Hofmann et al. (1933) that these data are in favour of an ideal formula with  $1H_2O$  per  $Al_2O_3$  is certainly the simplest, but still it is not at all certain that this simple solution is the right one. From a comparison of the observations by Nagelschmidt and by Hofmann and Bilke it appears that, dependent on the fact, whether the original material has been dehydrated or dried material has been rehydrated, yet preparations with one and the same (001)-spacing have a different watercontent. The rehydrated montmorillonite contains less water than before drying. Now it is obvious to connect the size of the (001)-spacing with the quantity of adsorbed water; then the difference found is in favour of the thesis, that in dehydrating montmorillonite at higher temperature, besides adsorbed water, also lattice water is lost. Thus the ideal formula of montmorillonite must contain more than  $1H_2O$  per  $1Al_2O_3$ .

In order to obtain further information on this point we have made some investigations. The montmorillonite used for this purpose, deriving from Algeria, contains no other minerals, as appeared from X-ray examination (Favejee 1939). In order to substitute sodium for the adsorbed bases the material was during 4 hours treated with cold  $0,1\ n\ HCl$  and then dispersed in  $0,005\ n\ NaOH$ . The fraction  $< 2\ \mu$  was separated and dried above a saturated solution of  $K_2CO_3 \cdot 2H_2O$  ( $p_{H_2O}$  rel. at roomtemperature about 44%) to constant weight. Of the powdered Na-montmorillonite (of which the total watercontent was determined by heating at  $900^\circ$  during 3 hours) quantities of about 0,5 g. were dried in various ways; after that we allowed water to be adsorbed above a saturated  $K_2CO_3 \cdot 2H_2O$  solution to constant weight. The data thus obtained are represented in the table below (see table p. 424).

As regards the quantity of water which is still present after drying at low temperatures (about 1,3 mol.), it may be remarked that it will be higher in the montmorillonite itself ( $H$ -compound), because by the substitution of  $Na$  part of the  $OH$ -groups has been made inactive.

From the data obtained it appears, that the watercontent after rehydration at low temperatures is 0,5 mol. less than before the drying,

$H_2O$ -content of  $Na$ -montmorillonite in mol. per  $Al_2O_3 \cdot 4SiO_2$ .

after drying		after adsorption of $H_2O$ above saturated $K_2CO_3$ $\cdot 2H_2O$ solution
above saturated $K_2CO_3 \cdot 2H_2O$ solution at room-temp.		4,49
•	$P_2O_5$ in vacuo at room-temp.	1,35
•	$P_2O_5$ at 100° C	1,25
	• 300—330° C	1,20
	• 900° C	0 <sup>1)</sup>
		0

so that in this drying at least 0,5 mol. of lattice-water must get lost and in dehydration to 300—330° 1 mol. and the lattice-water therefore amounts to at least 2 mol. per  $Al_2O_3$ , so considerably more than is compatible with Hofmann's formula.

In the above it has on experimental grounds been made plausible, that the montmorillonite lattice contains more than 1  $H_2O$  per  $Al_2O_3$ . In dehydrating to e. g. 245° part of this lattice-water must get lost without the lattice being destroyed or even its capacity for linear swelling getting lost. This water must derive from the hydroxyl-ions surrounding the  $Al$ -ions and therefore it may be useful to consider the dehydration phenomena of the  $Al_2(OH)_6$  in order to answer the question whether such a loss of  $OH$ -ions without destroying the lattice is plausible. Two modifications of  $Al_2(OH)_6$  are known, hydrargillite and bayerite. The first is fairly stable and loses (in vacuo) water only above 170° C. The second is less stable (probably metastable) and already loses water at 120° C (with  $p_{H_2O} = 10$  mm). The crystal structure of the monoclinic hydrargillite is fully known (Megaw 1934), that of the presumably trigonal bayerite is not, but Miss Megaw has made it plausible that the latter structure is closely related to that of hydrargillite. This means that small variations in the places of the  $OH$ -ions are sufficient to cause considerable differences in the dehydration, so it is not surprising that the  $OH$ -ions from the octahedral sheet of the montmorillonite lattice, whose exact place cannot at all be determined, at a still lower temperature can partly be driven out from the crystal lattice. That the lattice itself, in spite of the defects resulting from loss of water is not straightaway destroyed is a phenomenon that has often been noted in the dehydration of other minerals and which therefore need not at all cause surprise.

1) It was assumed that the water present in montmorillonite was lost entirely during heating to 900° during 3 hours.

Summing up, we arrive at the conclusion that the difficulties attending the acceptance of a formula of montmorillonite with  $3H_2O$  are in no way unsurmountable.

In proposing our structure we aimed especially at explaining the characteristic physico-chemical phenomena of the mineral from the crystal-structure, in other words at arriving at a "model" from which the specific adsorption phenomena may so to speak be read. It is our opinion, that we have succeeded in this. First, we may point out that the (001)-planes are now covered with a wide net of  $OH$ -ions, bound to silicon, which undoubtedly exert a strongly polarizing effect on water and other polar molecules. This illustrates not only the wateradsorption, but also the technical application of montmorillonite as fuller's earth. By the side of this, our model can make plausible the linear swelling. The forces which keep the layers of a layer-lattice together, whose nature we shall not further discuss here, allow in general (apart from thermal influences) of only one distance between the separate layers. In contrast to other layer-lattices the (001)-surfaces of montmorillonite show in our structure hydroxyl-ions in exposed position and at a fairly considerable distance, owing to which the fields of force are differentiated to a much greater degree than with other layer-lattices. Now on the strength of the experimentally established (001)-spacing it is not otherwise possible but that the  $OH$ -ions of one (001)-surface, arranged in a triangular net, are just opposite the centres of the triangles of the facing (001)-surface, so that the maxima of one field of force are just opposite the minima of the facing field. Under these circumstances it is plausible that deviations from the normal distance between separate layers in the layer-lattice are considerably less objectionable than in the case with normal layer-lattices and that adsorption of water might be sufficient to cause a change in the distance meant.

Several authors have wondered at the fact, that the adsorption of water and the attending linear swelling over distances up to 8 to 10 Å does not lead to a loss of the connection between the sheets and that the separate sheets after the loss of water find back their old arrangement. In our structure model this difficulty does not exist. One of the particular properties of this model is that the total thickness of the sheets is greater than the (001)-spacing because the facing layers can to some extent penetrate into each other. With a (001)-spacing of 15 Å, corresponding with a watercontent of about  $6H_2O$  per  $Al_2O_3$ , the distance between the surfaces of bordering layers in the model of Hofmann amounts to about 7 Å, in our model to about 2 Å, while it is



plausible that with loss of water the  $OH$ -ions will regain their original positions.

Finally, the base-exchange can be read from our structure model. The  $Si(OH)$ -configuration is that of an acid, in this case of an insoluble weak acid that is able to form "salts", or, expressed differently, to exchange  $H$ -ions for bases. Experiments (e. g. Hardon 1935) have shown that with not too diluted solutions this exchange in the acid region (e. g. between  $p_H$  4 and 6) is strong while with increasing  $p_H$  the situation above  $p_H = 6$  remains stationary and the mineral shows little

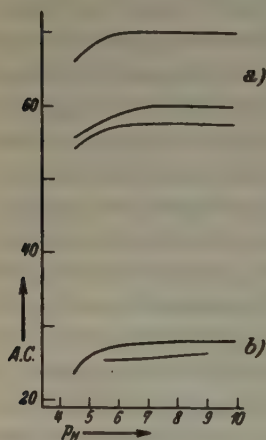


Fig. 5. Relation between adsorption capacity and  $p_H$  of some clays of Java (after Hardon); a. clays rich in montmorillonite, b. clays rich in halloysite.

or no increase of the activity (see fig. 5). This behaviour is entirely in accordance with the structure supposed by us.

The result of the great affinity for bases of montmorillonite within the  $p_H$ -region, which usually occurs in nature is that in nature part of the  $H$ -ions of the  $Si(OH)$ -groups is always replaced by all sorts of bases and that montmorillonite with the formula  $Al_3(OH)_4 O_2Si_4O_6(OH)_2 \cdot nH_2O$  does not occur in nature. So the ideal formula holds good for hydrogen montmorillonite, or for the montmorillonite-acid, as it can be prepared from the natural montmorillonite by electro-dialysis or by acid treatment.

Although on the strength of experimental data it is not yet possible to give a definite proof of the correctness of the one or the other conception we may in our opinion draw the conclusion, that our structure-model is preferable to that of Hofmann et al., because the structure assumed by us makes it possible to explain the characteristic properties of montmorillonite, which was not the case with the structures proposed by others.

As regards the mineral halloysite, like montmorillonite an important element of a number of clays and soils, there is a great confusion in literature, both as to the composition and as to the properties. This confusion is a result of the fact that a mineral occurs in nature which is supposed to have the composition  $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 4H_2O$ ; it easily loses water (in vacuo already at roomtemperature) and then passes into a

substance  $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$ , which differs only in details from kaolinite. In nature both products often occur mixed, which appears clearly from X-ray photographs. They are both called halloysite. In the following we adhere to the nomenclature of Mehmel (1935), who calls the mineral with  $4H_2O$  "halloysite", the other one "metahalloysite", and we object to a recent suggestion by Hendricks (1938), who calls the substance with  $4H_2O$  "hydrated halloysite" and the other one "halloysite". For in nature, especially in soils, the circumstances are such that the mineral with  $4H_2O$  is formed; the one with little water must be considered as a derivate of the other one. The name "hydrated halloysite" for the mineral rich in water gives the erroneous impression, that this substance originates from the mineral poor in water.

The structure of halloysite as developed by Mehmel, schematically represented in fig. 6, has drawn much attention. It consists of a pile of layers  $Al_2(OH)_6$  and  $Si_2O_3(OH)_2$ , so of hydrargillite and of the disilicic acid. On the strength of this structure the substance can be considered

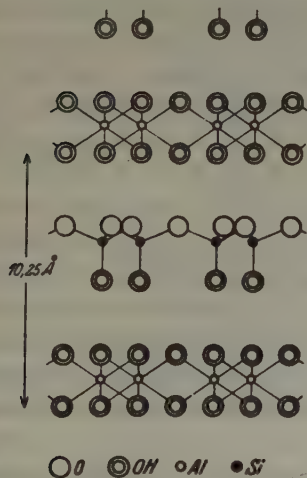


Fig. 6. Scheme of the crystal structure of halloysite after Mehmel.

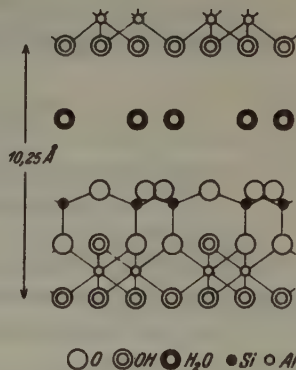


Fig. 7. Scheme of the crystal structure of halloysite after Hendricks (= hydrated halloysite in the sense of Hendricks).

as an ordered mixed gel of alumina and silicic acid. The structure sufficiently explains the considerable (001)-spacing, which amounts to about 10 Å, and also the large water content. The physical principle of this structure, however, has some drawbacks. For instance it cannot well be understood in which way such heterogeneous sheets as  $Al_2(OH)_6$

and  $Si_2O_3(OH)_2$  can be kept together, when they are not combined by joint ions.

Hendricks therefore made another suggestion, viz. that halloysite (Hendricks's hydrated halloysite) consists of kaolinite layers separated by sheets, consisting of water, so  $Al_2(OH)_4Si_2O_5 \cdot 2H_2O$  (fig. 7), so that the (001)-spacing of the whole amounts to about 10 Å. This lattice, too, forms a pile of heterogeneous elements without mutual connection and is not very plausible from a physical point of view.

Application of the same principle as developed above for montmorillonite gives the possibility of another structure-model, viz. the combination of the  $Al_2(OH)_6$ -sheet with  $(OH)Si_2O_3(OH)$  to  $Al_2(OH)_5Si_2O_3(OH)$ ,

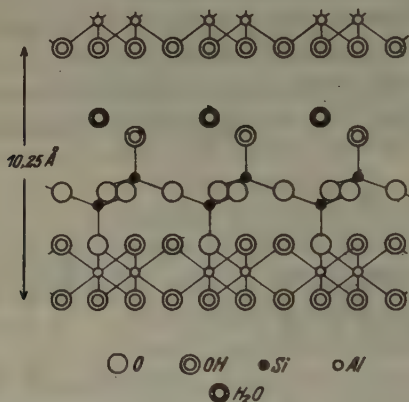


Fig. 8. Scheme of the crystal structure of halloysite proposed by the authors.

or:  $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 3H_2O$  which does not have the physical drawbacks meant and has the same dimensions as the structures of Mehmel and Hendricks. The structure model is schematically represented in fig. 8.

As in the case of montmorillonite, we shall examine with which experimentally established properties our structure model does or does not agree. As regards X-ray data it has already been remarked that the dimensions of our structure correspond with the older conceptions, so that, apart from the intensities, our proposal requires the same interferences as the two other structures. The intensities calculated by Mehmel do not well agree with the intensities observed and cannot serve as arguments in favour of his structure and against ours. The structure according to Hendricks gives a better agreement than that

of Mehmel, but neither in this case is there question of a definite determination of the structure.

Just as with montmorillonite, the formula of halloysite according to our conception differs as regards the water content from that of the other authors. Both Mehmel and Hendricks assume  $4H_2O$  per  $Al_2O_3$ , whereas we come to  $3H_2O$ . The dehydration of halloysite, however, takes place so easily already at a low temperature, that it is impossible to make a distinction between adsorbed water and lattice water, so that there is no objection to consider one of the  $4H_2O$  of the other authors as adsorbed water. Thus one might write the formula of halloysite at roomtemperature and with normal  $p_{H_2O}$  as  $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 3H_2O \cdot H_2O$  or  $Al_2(OH)_5OSi_2O_3 \cdot H_2O$ . The nature of the (001)-plane in our conception of the structure makes it probable that some water may have been adsorbed. We can, therefore, see no objection at all to our structure proposal in the behaviour of halloysite during dehydration.

The lack of swelling in halloysite need not cause any surprise. According to our explanation as to the swelling in montmorillonite this could be made physically plausible because in this mineral we assumed the presence of facing  $Si(OH)$ -configurations. In halloysite one of the two systems is lacking, so that it is to be understood that the layer-lattice of halloysite, like most other layer lattices does not possess the swelling capacity.

Further we can explain why the structure is so little stable when heated. Every (001)-plane shows  $Al(OH)$ - and  $Si(OH)$ -configurations opposite each other. These two configurations show a tendency towards reacting, of which halloysite itself is already the crystallized result. It is therefore plausible that the halloysite structure collapses, if water is lost.

We already mentioned as an advantage of our structure the disappearance of the physical improbability of the piling up of heterogeneous layers in the structures according to Mehmel and Hendricks. Besides, our structure explains the adsorption phenomena of halloysite, but it must be remarked that these phenomena were formerly not well known. By a combination of data of Hardon (1935) and of Hardon and Favejee (1939) it has become clear that the base exchange of halloysite shows a very great resemblance to that of montmorillonite (fig. 5). The terra rossa's characterized by halloysite yield similar adsorption diagrams to those of Java black clays (regur) rich in montmorillonite, though the adsorption capacity lies at a much lower level. The special character of the base exchange in montmorillonite, caused by the  $Si(OH)$ -groups, is therefore found back in halloysite. The smaller extent of the adsorption



can easily be explained by the smaller number of these groups per *Al* and by the lack of swelling in halloysite, owing to which the bases have only access to the outlying adsorption places of the particles.

Summing up, we think that our conception of the structure of halloysite has advantages over the existing conceptions and that there are no disadvantages, so that our structure model of halloysite is preferable to that of the existing ideas.

Finally, it may be pointed out that the mutual relation of the hydrated aluminium silicates is very much simplified by our conceptions of the structure of montmorillonite and halloysite. On one side there are the not very reactive, stable compounds kaolinite etc.  $Al_2Si_2O_5(OH)_4$  and pyrophyllite,  $Al_2Si_4O_{10}(OH)_2$ , on the other the reactive, less stable minerals halloysite  $Al_2(OH)_5OSi_2O_3(OH) \cdot H_2O$  and montmorillonite  $Al_2(OH)_4O_2Si_4O_6(OH)_2 \cdot nH_2O$ .

Pyrophyllite exists of a doubling of the kaolinite-lattice and montmorillonite of a doubling of the halloysite lattice.

These mutual relations between the clay minerals are much simpler than could be assumed before, which may be mentioned as a last, if only minor, advantage of our structures.

We wish to thank Prof. Dr. J. A. Prins, Wageningen, Dr. P. van Campen, Arnhem and Dr. W. A. J. Nieuwenkamp, Utrecht, for valuable remarks.

#### References.

- W. F. Bradley, R. E. Grim, G. L. Clark, A study of the behaviour of montmorillonite upon wetting. *Z. Kristallogr.* **97** (1937) 216—222.
- C. H. Edelman, Relations between the crystal-structure of minerals and their base-exchange capacity. *Trans. Third Int. Congr. Soil Sci.* Vol. III (1935) 97—99.
- *Moderne inzichten inzake kleimineralen.* *Landb. Tijdschr.* **49** (1937) 358—377.
- J. Ch. L. Favejee, Zur Methodik der röntgenographischen Bodenforschung. *Z. Kristallogr.* **100** (1939) 425—436.
- J. E. Gieseking, The mechanism of cation exchange in the montmorillonite-beidellite-nontronite type of clay minerals. *Soil Science* **47** (1939) 1—14.
- J. W. Gruner, The crystal structures of talc and pyrophyllite. *Z. Kristallogr.* **88** (1934) 442—449.
- H. J. Hardon, De afhankelijkheid van de adsorptiecapaciteit van bodemtype en bepalingwijze. *Hand. 7e Ned.-Ind. Natuurwet. Congr.* (1935) 604—642.
- J. Ch. L. Favejee, Mineralogische onderzoekingen aan kleien en kleimineralen, III. Qualitative X-ray analysis of the clay fraction of the principal soil types of Java. *Mededeelingen Landbouwhoogeschool Wageningen* **43** (1939) [6].
- S. B. Hendricks, On the crystal structure of the clay minerals dickite, halloysite and hydrated halloysite. *Am. Miner.* **23** (1938) 295—304.

- M. E. Jefferson, Structures of kaolin and talc-pyrophyllite hydrates and their bearing on water sorption of the clays. *Am. Miner.* 23 (1938) 863—875.
- U. Hofmann, W. Bilke, Über die innerkristalline Quellung und das Basenaustauschvermögen des Montmorillonits. *Kolloid Z.* 77 (1936) 238—251.
- K. Endell, D. Wilm, Kristallstruktur und Quellung von Montmorillonit. *Z. Kristallogr.* 86 (1933) 340—348.
- J. Holzner, Vorläufiges über den chemischen Aufbau der Tonminerale und entsprechender Silikate dreiwertiger und zweiwertiger Metalle. *Chem. Erde* 9 (1935) 464—485.
- P. F. Kerr, Montmorillonite or smectite as constituents of fuller's earth and bentonite. *Am. Miner.* 17 (1932) 192—198.
- J. de Lapparent, Formules structurales et classification des argiles. *Z. Kristallogr.* 98 (1938) 233—258.
- E. Maegdefrau, U. Hofmann, Die Kristallstruktur des Montmorillonits. *Z. Kristallogr.* 98 (1937) 299—323.
- C. E. Marshall, Layer lattices and the base-exchange clays. *Z. Kristallogr.* 91 (1935) 433—449.
- H. D. Megaw, The crystal structure of hydrargillite  $Al(OH)_3$ . *Z. Kristallogr.* 87 (1934) 185—204.
- M. Mehmel, Über die Struktur von Halloysit und Metahalloysit. *Z. Kristallogr.* 90 (1935) 35—43.
- G. Nagelschmidt, On the lattice shrinkage and structure of montmorillonite. *Z. Kristallogr.* 93 (1936) 481—487.
- On the atomic arrangement and variability of the members of the montmorillonite group. *Miner. Mag.* 25 (1938) 140—155.
- L. Pauling, The structure of the micas and related minerals. *Proc. Nat. Ac. Science* 16 (1930) 423—429.

Wageningen, Geological Laboratory of the Agricultural College.

Received February 27, 1940.

# Die Gitterkonstanten und Ausdehnungskoeffizienten des Tellurs und Selens.

Von M. Straumanis, Riga.

## Einleitung.

Zur Bestimmung des Ausdehnungskoeffizienten eines Stoffes kann man verschiedene Präzisionsmethoden anwenden. Man unterscheidet hierbei zwei große Gruppen: zur ersten gehören diejenigen Methoden, welche ermöglichen, die Ausdehnung des Kristalls in einer bestimmten Richtung zu messen; zur zweiten solche, die ein Arbeiten mit pulverisiertem Material ermöglichen. Im letzten Fall erhält man jedoch nur den mittleren Ausdehnungskoeffizienten, aus welchem man nur bei Kristallen des kubischen Systems den linearen Ausdehnungskoeffizienten berechnen kann. Die Methoden dieser Gruppe setzen ein Arbeiten mit dem Pyknometer, Volummeter und Dilatometer voraus und sind verhältnismäßig genau. Die Methoden der ersten Gruppe dagegen, von denen die Interferenz-Methode nach Fizeau-Abbé-Pulfrich<sup>1)</sup> besonders hervorzuheben ist, zeichnet sich durch hohe Präzision aus. Der Nachteil dieser Methode ist der, daß sie nur mit verhältnismäßig großen Kristallen, nicht unter 5 mm, arbeiten kann. Ebenso ist die Ausdehnung von nadelartigen Kristallen senkrecht zur Nadelachse der Messung schwer zugänglich.

Eine Sonderstellung nehmen diejenigen Methoden ein, welche erlauben den Ausdehnungskoeffizienten röntgenographisch zu bestimmen. Sie sind unabhängig sowohl von der Größe, als auch von der Form der Kristalle. Um die Bestimmung eines Ausdehnungskoeffizienten durchzuführen, genügen einige Milligramm des entsprechenden Stoffes, manchmal sogar bloß ein einziger Kristall von etwa 0,5–3 mm Länge und 0,1 mm Dicke.

Die hier ausgearbeitete »asymmetrische Methode«<sup>2)</sup> mit der es möglich ist, die Gitterkonstanten mit einer Präzision bis auf 0,0005% zu bestimmen, erwies sich auch zur Feststellung von Ausdehnungskoeffizienten als sehr geeignet<sup>3)</sup>. Da der Koeffizient schon aus einem ziemlich

1) H. Adenstedt, Ann. Physik **26** (1936) 69; E. Grüneisen, Handbuch d. Physik Geiger-Scheel, Bd. X; H. Erfiling, Ann. Physik **34** (1939) 436.

2) A. Ieviņš u. M. Straumanis, Z. physik. Chemie **33** (1936) 265; **34** (1936) 402; M. Straumanis u. A. Ieviņš, Z. Physik **98** (1936) 461; M. Straumanis u. O. Mellis, Z. Physik **94** (1935) 484.

3) M. Straumanis, A. Ieviņš, Z. anorgan. Chemie **238** (1938) 175.

engen Temperaturintervall bestimmt werden kann, ist die Ausdehnung von Kristallen noch in den Fällen meßbar, wenn andere Methoden versagen, z. B. bei leicht zersetzlichen Stoffen, oder im Falle kleiner, niedriger symmetrischer Kristalle. Wie genau sich nach dieser Methode arbeiten läßt, soll hier am Beispiel des Tellurs gezeigt werden. Die Ausdehnung dieses Stoffes ist eingehend von Bridgeman untersucht worden und die von ihm erhaltenen Zahlen können deshalb zum Vergleich herangezogen werden, da er mit großen Einzelkristallen arbeitete und deshalb seine Messungen als sehr genau zu betrachten sind<sup>1)</sup>. Die von Bridgeman gefundenen Ausdehnungskoeffizienten sind folgende:

$$\begin{array}{l} \perp \text{ zur } c\text{-Achse bei etwa } 20^\circ + 0,0000272 \\ || \text{ „ „ „ „ } 20^\circ - 0,0000016 \end{array}$$

Da die asymmetrische Methode die Bestimmung des Ausdehnungskoeffizienten bloß in einem Temperaturintervall von  $0^\circ$ – $70^\circ$  zu bestimmen erlaubt, so war es besonders interessant festzustellen, ob es möglich sein wird den sehr kleinen negativen Ausdehnungskoeffizienten  $||$  zur  $c$ -Achse in Abständen von nur  $20^\circ$  zu ermitteln.

Zur Bestimmung des Ausdehnungskoeffizienten ist notwendig die Gitterkonstante des Tellurs genauer als bisher zu messen. Die letzte röntgenographische Bestimmung der Konstanten ergab nach Bradley<sup>2)</sup>

$$a = 4,445 \text{ \AA} \text{ und } c/a = 1,33$$

Die angeführten Resultate müssen für unsere Zwecke als ungenügend angesehen werden, da die Angabe der Temperatur, bei welcher die Messungen erfolgten, fehlt.

## Tellur.

Unter Mitarbeit von L. Kruglovs.

### Die Herstellung des Präparats.

Das zur vorliegenden Untersuchung verwendete Tellur wurde durch Sublimation des reinsten Präparats von Kahlbaum erhalten. Die Sublimation wurde bei einer Temperatur ausgeführt, die tiefer lag als die Schmelztemperatur des Tellurs ( $452^\circ$ ), nämlich bei  $355^\circ \text{ C}$  und unter vermindertem Druck in einer  $H$ -Atmosphäre. Die Sublimation dauerte etwa 6 Tage<sup>3)</sup>. Die Kristalle wuchsen in Form langer Nadeln. Unter dem Mikroskop wurde von diesen Nadeln ein Kristall von etwa 0,2 mm Durchmesser herausgesucht. Dickere Kristalle sind ungeeignet, da sie merkliche Absorption hervorrufen. Der Kristall wurde dann mit Hilfe von Schellack

1) P. W. Bridgeman, Proc. Amer. Acad. **60** (1925) 305, 383.

2) A. J. Bradley, Phil. Mag. **48** (1924) 477–496; auch S. Olshausen, Z. Kristallogr. **61** (1925) 463.

3) M. Straumanis, Z. physik. Chem. **80** (1935) 132.



(alkoholische Lösung) an ein Stäbchen aus Lindemannglas geklebt. Das Stäbchen mit dem Kristall wurde dann an der Zunge einer Zentriervorrichtung befestigt und letztere auf die durch den Deckel der Debye-Sherrer-Kamera gehende Achse geschraubt. Dann kam der Deckel der Kamera mit dem Kristall in ein besonderes Stativ, was ein sorgfältiges Zentrieren des Kristalls unter dem Mikroskop ermöglichte.

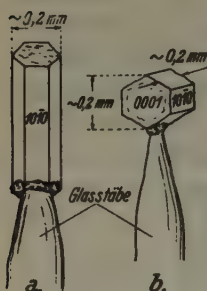


Fig. 1.

- a) Nadelartiger *Te*-Kristall zur Bestimmung der *a*-Konstante.
- b) *Te*-Kristallbruchstück (senkrecht zur *c*-Achse geschnitten) zur Feststellung der *c*-Konstante, 35fach.

Bedeutend schwerer war es, einen kurzen Kristall zu finden, den man zur Feststellung der *c*-Konstante senkrecht zur Nadelachse orientieren mußte. Die Kristalle des Tellurs wachsen vorwiegend in der Richtung der hexagonalen Achse und deshalb können Kristalle in Plättchenform, wie z. B. beim Zink, durch Basiaflächen begrenzt, nicht erhalten werden.

Es blieb deshalb nichts anderes übrig, als den Versuch zu machen, aus den langen stäbchenförmigen Kristallen mit einem sehr scharfen Messer genügend dünne Scheibchen herauszuschneiden. Das gelang auch tatsächlich, da die Kristalle des Tellurs sich als spröde erwiesen. Es wurde versucht, die inneren Spannungen, welche sich trotzdem, wie eine Probeaufnahme zeigte, etwas in den Kristallen bemerkbar machten, auf dem gewöhnlichen Wege — durch Erhitzen (bis 300°) — zu beseitigen. Doch trat hierbei Rekristallisation ein, was aus den nachträglich durchgeführten Aufnahmen und den erhaltenen unregelmäßigen Punkten — statt Schichtliniendiagrammen — zu schließen war. Da auch die nicht erhitzten Kristalle genügend scharfe Interferenzlinien lieferten, so wurde vom Erhitzen Abstand genommen. Die Präparate, mit denen die Arbeit durchgeführt wurde, sind nebenbei skizziert (Fig. 1).

### Die verwendete Apparatur.

Das Prinzip der röntgenographischen Bestimmung des Ausdehnungskoeffizienten ist schon an anderer Stelle beschrieben worden<sup>1)</sup>. Die Aufnahmen werden bei ganz bestimmten Temperaturen in Thermostaten hergestellt. Die ersten Messungen wurden in einem Luft-Thermostaten durchgeführt. Da dieser aber verschiedene Mängel besitzt, so wurde versucht letzteren durch einen Wasser-Thermostat zu ersetzen, womit die vorliegenden Messungen ausgeführt wurden.

Der Wasser-Thermostat besteht aus 2 Teilen: einer wasserdurchspülten Hülle, in die die Kamera genau paßt, und aus einem Höppler-Ultrathermostaten. Auch die Hülle setzt sich aus 2 Teilen — einem oberen und einem unteren zusammen, welche miteinander durch einen Gummischlauch verbunden sind (Fig. 2 und 3). Der Ultrathermostat pumpt durch die beiden Hälften der Hülle Wasser von einer bestimmten Temperatur. Die Kamera wird in die untere Hälfte der Hülle gestellt, die obere Hälfte daraufgestülpt und der Ultrathermostat eingeschlossen, der dann

1) M. Straumanis u. A. Ievičs, Z. anorg. Chem. 238 (1938) 175.

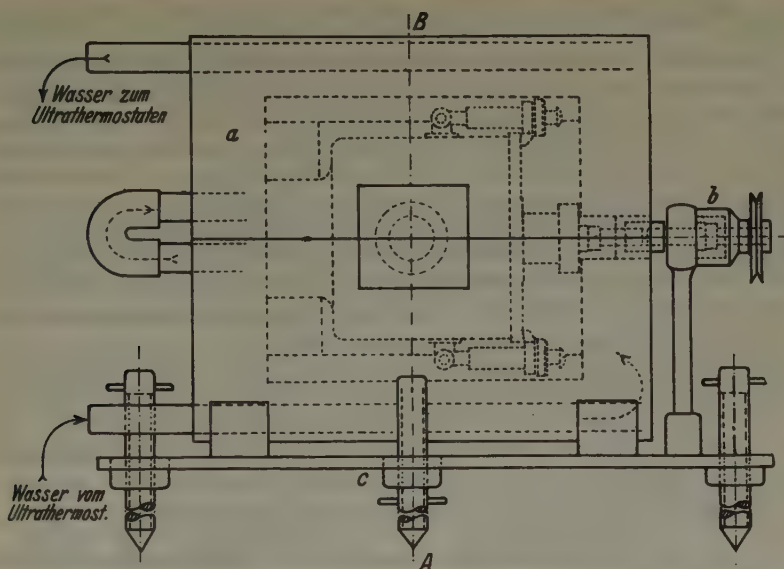


Fig. 2. Wasser-Thermostat für Gitterkonstantenbestimmungen. a) Thermostat mit der Kamera im Inneren. b) Antrieb des Präparats. c) Stativ (die 4. Schraube ist nicht gezeichnet). Wasser konstanter Temperatur vom Höppler-Ultrathermostaten.

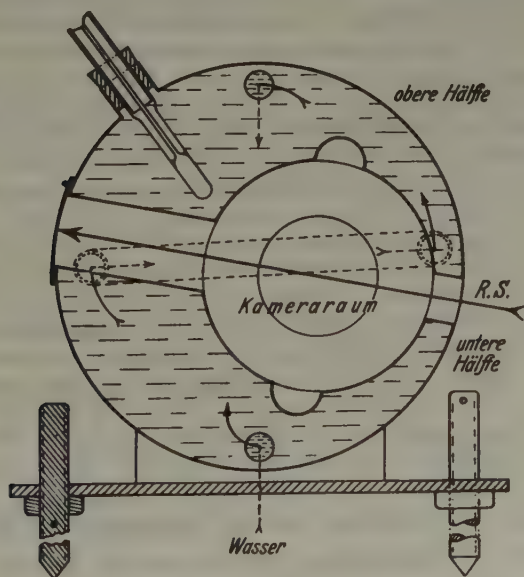


Fig. 3. Schnitt A—B durch den Wasserthermostaten (ohne Kamera). Geneigte Stellung.

eine konstante Temperatur in der Hülle und dadurch auch in der Kamera aufrecht erhält.

Die Hülle ist aus 1 mm dicken Messingblech so hergestellt, daß die Zirkulation des Wassers durchwegs gleichmäßig erfolgt. In der Hülle ist eine Öffnung vorhanden, die zur Aufnahme eines durchbohrten Korkens mit einem Thermometer dient. Da die Temperatur in der Mitte der massiven Kamera sich immer von der des Wassers in der Hülle unterschied, mußte nach jeder Aufnahme ein Blindversuch gemacht werden, um die Temperatur im Innern der Kamera genau zu bestimmen. Zur leichteren Einstellung der Kamera samt der sie umgebenden Wasserhülle in den Röntgenstrahl, wurde diese auf ein Stativ gestellt, das mit Hilfe von 4 Schrauben seitlich und in die Höhe leicht verschoben werden konnte. Außerdem ist auf dem Stativ eine besondere Vorrichtung angebracht, welche eine wärmeisolierte Achse zum Drehen des Präparates der Kamera enthält (Fig. 2).

Die Hülle ist durch Gummischläuche mit dem Höppler-Ultrathermostat verbunden. Der Ultrathermostat besteht aus einem etwa 10 Liter großen Wasserreservoir, einer vertikalen rotierenden Wasserpumpe, einem Quecksilberrelais und einem Kontaktthermometer. Letzteres schaltet den Strom ein, wenn die Temperatur des Wassers um  $0,1^{\circ}$ – $0,2^{\circ}$  fällt. Im Innern der Kamera sind die Temperaturschwankungen jedoch noch 10 mal kleiner und überschreiten nicht  $0,02^{\circ}$ . Bei Temperaturen unter  $30^{\circ}$  C muß Kühlwasser durch den Thermostaten geleitet werden.

Der Vorteil des Wasserthermostaten gegenüber dem Luftthermostaten besteht hauptsächlich in der Abkürzung der Vorwärmungszeit. Während im Luftthermostaten im Innern der Kamera erst nach 5 und mehr Stunden eine konstante Temperatur zu erreichen ist, genügt im Wasserthermostaten eine Vorwärmung von etwa 3 Stunden. Auch die Filmschrumpfung scheint in dieser Zeit sich vollzogen zu haben. Ein weiterer Vorteil ist die leichte Transportmöglichkeit der ganzen Einrichtung gegenüber dem fest am Röntgenrohr montierten Luftthermostaten. Ein Nachteil des Wasserthermostaten ist der, daß die Hülle nicht ganz fest die Kamera umschließt, so daß die Lage der Kamera in der Hülle nicht immer reproduzierbar ist, und in Abhängigkeit davon auch die Endtemperatur im Innern der Kamera. Deshalb mußte die Temperatur im Innern der Kamera kontrolliert werden.

Zur Bestimmung von Ausdehnungskoeffizienten werden nun im Thermostaten Aufnahmen bei verschiedenen Temperaturen gemacht.

Da in der Richtung, die senkrecht zur  $c$ -Achse verläuft, der Ausdehnungskoeffizient ziemlich groß ist, so genügen hier Aufnahmen mit je  $10^{\circ}$  Temperaturunterschied. In der Richtung der  $c$ -Achse aber kann man sich nicht mit kleineren Temperaturdifferenzen als  $20^{\circ}$  begnügen, um brauchbare Resultate zu erhalten.

Aus den Werten der Gitterkonstanten bei verschiedenen Temperaturen kann man dann nach folgender Formel den Ausdehnungskoeffizienten berechnen:

$$a_{t_2} = a_{t_1} [1 + \alpha(t_2 - t_1)] \quad (4)$$

$a_{t_1}$  ist die Gitterkonstante bei der Temperatur  $t_1$ ,  
 $a_{t_2}$  » » » » » » »  $t_2$ .

### Die Auswahl der Strahlung und die Indizierung der Filme.

Zur genauen Berechnung der Gitterkonstanten können nur die letzten Linien des Äquators verwandt werden. Die Wahl der Strahlung muß deshalb so erfolgen, daß Interferenzen mit größtmöglichen Glanz-

winkeln oder den kleinsten Ergänzungswinkeln erhalten werden können. Für den Zusammenhang des Glanzwinkels mit der Wellenlänge der Strahlung gilt im hexagonalen System folgende Beziehung:

$$\sin \vartheta = \frac{\lambda}{2} \sqrt{\frac{4}{3} \cdot \frac{(h^2 + k^2 + hk)}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}}. \quad (2)$$

Kennt man ungefähr die Werte für die Gitterkonstanten  $a$  und  $c$ , die auch aus dem Schichtlinienabstand berechnet werden können, so kann man, indem man für  $h, k, l$  verschiedene Zahlen einsetzt, diejenige Wellenlänge  $\lambda$  errechnen, bei welcher  $\vartheta$  den größten Wert annimmt. Im vorliegenden Falle erhält man beim Drehen des Kristalls um die  $c$ -Achse den größten Glanzwinkel von den Flächen mit den Indizes (320). Er beträgt  $82,6^\circ$ , wobei die Wellenlänge der Strahlung  $1,75301 \text{ \AA}$  ist. Das ist die  $\beta_1$ -Strahlung der  $K$ -Serie des Eisens.

Beim drehen des Kristalls um die Richtung, die senkrecht zur  $c$ -Achse verläuft (digonale Achse I. Stellung), stammt der größte Winkel  $79,8^\circ$  von der Fläche (006) bei  $Fe$  als Antikathode mit  $K\alpha_1$ -Strahlung.

Die Berechnung muß durch eine Versuchsaufnahme geprüft werden. Tritt die vorher berechnete Interferenz genügend intensiv auf, so kann man sich endgültig für die Art der Strahlung entscheiden.

Die Belichtungszeiten können nur experimentell bestimmt werden, da sie von der Intensität der Reflexe, vom Aufbau, von der Zusammensetzung und vom Durchmesser des Kristalls abhängig sind.

Beim Berechnen der Resultate wurden 6stellige Logarithmen von Jordan-Eggert verwandt. Der Glanzwinkel ist im Zentesimalsystem und in Neugrad (g) ausgedrückt. Das Verhältnis der alten Grade zu den Neugraden ist folgendes:

$$2 \pi = 360^\circ = 400^g$$

### Der Ausdehnungskoeffizient des Tellurs in der Richtung der $a$ -Achse ( $\perp$ zur $c$ -Achse).

Die Untersuchung wurde mit 3 verschiedenen Kristallen durchgeführt. Wie sich dabei die Konstante in Abhängigkeit von der Temperatur ändert, zeigt die folgende Tabelle. Zu den Berechnungen wurde die Formel (2) gebraucht, welche nach dem Einsetzen der gegebenen Größen lautet:

$$a = \frac{1,75301}{\cos \varphi} \sqrt{\frac{19}{3}}. \quad (3)$$

Hier ist  $\varphi$  der Ergänzungswinkel zu  $\vartheta$ .



Wie aus der Tabelle I ersichtlich, liegt der Fehler der Gitterkonstantenbestimmung schon in der vierten Stelle nach dem Komma. Diese verhältnismäßig geringe Genauigkeit läßt sich dadurch erklären, daß zur Messung die  $\beta$ -Strahlung verwandt wurde, deren Intensität gering im Vergleich zur  $K\alpha$ -Strahlung ist. Die Interferenz (320) fiel deshalb schwächer aus und war schwerer meßbar.

Tab. I. Die Änderung der Gitterkonstante  $a$  in Abhängigkeit von der Temperatur.  $Fe K_{\beta}$ -Strahlung.

Film Nr.	$i^{\circ}$	$\varphi^{\circ}$	Gitterkonst. $a$	$a_{\text{Mittelw.}}$	Lauf. Nr.
Kristall 1.					
1115	19,9	7,970	4,44644	4,44659	1
1117	19,9	7,975	4,44650		
1118	19,9	8,015	4,44684		
1119	30,10	8,125	4,44783	4,44787	2
1121	30,10	8,150	4,44803		
1122	30,10	8,117	4,44776		
1123	39,55	8,281	4,44924	4,44917	3
1125	39,55	8,256	4,44901		
1126	39,55	8,285	4,44927		
1128	48,90	8,427	4,45058	4,45035	4
1129	48,90	8,400	4,45034		
1130	48,90	8,380	4,45014		
1145	68,50	8,672	4,45290	4,45294	5
1148	68,50	8,680	4,45297		
1149	68,50	8,676	4,45294		
Kristall 2.					
1214	21,00	8,056	4,44721	4,44713	6
1215	21,00	8,038	4,44705		
1216	41,00	8,312	4,44952		
1217	41,00	8,307	4,44948	4,44950	7
1218	58,70	8,538	4,45163		
1221	58,70	8,551	4,45175		
Kristall 3.					
1224	20,90	8,035	4,44702	4,44712	9
1225	20,90	8,057	4,44721		
1226	41,55	8,323	4,44962		
1227	41,55	8,302	4,44945	4,44954	10
1262	59,00	8,545	4,45169		
1263	59,00	8,535	4,45160		
			4,45165		11

Tab. II. Die Ausdehnungskoeffizienten in der Richtung der hexagonalen  $a$ -Achse.

Kombination	$a_{\text{Mittelw.}}$	$\Delta a \cdot 10^5$	$t^\circ \text{ C}$	$\Delta t$	$\alpha_1 \cdot 10^6$
Kristall 1.					
1	4,44659	128	19,9	10,2	29,38
2	4,44787		30,1		
3	4,44917		39,55		
4	4,45035		48,90		
5	4,45294		68,50		
1-5		635		48,60	29,39
1-4		376		29,0	29,15
1-3		258		19,65	29,52
2-5		507		38,40	29,70
2-4		248		28,80	29,68
3-5		377		28,95	29,30
				Mittelw.	29,51
Kristall 2.					
6	4,44713	237	21,00	20,00	26,65
7	4,44950		41,00		
8	4,45169		58,70		
6-8		456		37,70	27,20
				Mittelw.	27,26
Kristall 3.					
9	4,44712	242	20,90	20,65	26,39
10	4,44954		41,55		
11	4,45165		59,0		
9-11		453		38,40	26,75
				Mittelw.	26,26

Dessen ungeachtet ließ sich der Ausdehnungskoeffizient ziemlich genau berechnen. Um diesen zu erhalten wurden bei jedem Kristall sämtliche  $a_{\text{Mittel.}}$  miteinander kombiniert und der Ausdehnungskoeffizient aus der ungeformten Formel (1) erhalten:

$$\alpha = \frac{a_n - a_1}{a_1(t_2 - t_1)} = \frac{\Delta a}{a_1 \Delta t}. \quad (4)$$

Der mittlere Ausdehnungskoeffizient aus allen 3 Kristallen berechnet sich zu:

$$\alpha_1 = 27,51 \cdot 10^{-6}$$

Der Ausdehnungskoeffizient in der Richtung der  $c$ -Achse  
(|| zur  $c$ -Achse).

In derselben Weise wie oben erhält man auch die Abhängigkeit der  $c$ -Konstante von der Temperatur. Hierbei wurde die Formel (2)

Index (006) und  $\lambda = 1,93208 \text{ \AA}$  benutzt. Die Formel erhält unter solchen Bedingungen folgendes Aussehen:

$$c = \frac{3 \cdot 1,93208}{\cos \varphi}.$$

Vermessen wurden nur die  $\alpha_1$ -Linien, da die  $\alpha_2$ -Linien ziemlich undeutlich ausfielen.

Tab. III. Die Abhängigkeit der Gitterkonstante  $c$  von der Temperatur.  $Fe K_\alpha$ -Strahlung.

Film-Nr.	Temperatur ° C	Glanzwinkel $\varphi g = 100g - \theta$	Konstanten $\text{\AA}$	$c_{\text{Mittelw.}}$
1156	20,00	12,767	5,91477	5,91475
1157	20,00	12,758	5,91461	
1158	20,00	12,772	5,91487	
1160	41,20	12,758	5,91461	5,91456
1161	41,20	12,767	5,91479	
1162	41,20	12,740	5,91427	
1165	60,00	12,751	5,91447	5,91435
1166	60,00	12,743	5,91432	
1167	60,00	12,740	5,91427	

Aus dieser Tabelle erhält man wiederum den Ausdehnungskoeffizienten, indem man nach vorhergehendem Muster die Gitterkonstanten miteinander kombiniert.

Tab. IV. Die Ausdehnungskoeffizienten in der Richtung der hexagonalen  $c$ -Achse.

Nr.	$c_{\text{Mittelw.}}$	$\Delta c \cdot 10^6$	Temp. ° C	$\Delta t^\circ$	$\alpha_2 \cdot 10^6$
1	5,91475	-19	20,00	21,20	-1,52
2	5,91456		41,20	18,80	-1,89
3	5,91435		60,00		
1-3	—	-40	—	40,00	-1,69

Der mittlere Ausdehnungskoeffizient ist somit negativ und beträgt

$$\alpha_2 = -1,70 \cdot 10^{-6}$$

Wie ersichtlich, stimmen die beiden Koeffizienten  $\alpha_1 = 27,51 \cdot 10^{-6}$  und  $\alpha_2 = -1,70 \cdot 10^{-6}$  gut mit denen von Bridgeman erhaltenen  $27,2 \cdot 10^{-6}$  und  $-1,6 \cdot 10^{-6}$  überein. Dieses Resultat zeugt für die Zuverlässigkeit der hier beschriebenen Methode und auch dafür, daß die rönt-

genographischen Methoden keine wesentlich anderen Resultate liefern, als die übrigen<sup>1)</sup>).

### Die Gitterkonstanten des Tellurs bei 18°, 20°, 25°.

Unter Benutzung der oben bestimmten Ausdehnungskoeffizienten können alle bei verschiedenen Temperaturen erhaltenen Gitterkonstanten auf die Temperaturen von 18°, 20° und 25° reduziert werden.

Tab. V. Die Gitterkonstante  $a$  auf 18° reduziert. Ausdehnungskoeffizient  $\alpha_1 = 27,51 \cdot 10^{-6}$ .

Nr.	$a_{\text{Mittelw.}}$	Temp.	$a$ bei 18°
1	4,44659	19,90	4,44636
2	4,44787	30,10	4,44639
3	4,44917	39,55	4,44653
4	4,45035	48,90	4,44647
5	4,45294	68,50	4,44676
6	4,44713	21,00	4,44676
7	4,44950	41,00	4,44668
8	4,45169	58,70	4,44671
9	4,44712	20,90	4,44677
10	4,44954	41,55	4,44666
11	4,45165	59,00	4,44664

Mittelw.  $\alpha_{18} = 4,44661 \pm 0,00012^* \text{ \AA}$

\*) Mittlere Abweichung vom arithmetischen Mittelwert.

Ebenso wird die Gitterkonstante  $c$  reduziert.

Tab. VI. Die Konstante  $c$  auf 18° reduziert.

$$\alpha_2 = -1,70 \cdot 10^{-6}.$$

Nr.	$c_{\text{Mittelw.}}$	Temp.	$c$ bei 18°
1	5,91475	20,00	5,91477
2	5,91456	41,20	5,91479
3	5,91435	60,00	5,91477

Mittelw.  $c_{18} = 5,91478 \pm 0,00001 \text{ \AA}$

Die erhaltenen Werte für die Gitterkonstanten müssen noch auf Brechung hin korrigiert werden. Die Korrektur erfolgt nach der folgenden Formel<sup>2)</sup>:

1) Es sind gelegentlich Zweifel über die Richtigkeit der röntgenographischen Methode der Bestimmung der Ausdehnungskoeffizienten geäußert worden, z. B. F. Zwicky, Proc. Nat. Sci. Wash. 15 (1929) 253, 816; A. Goetz und R. C. Hergentrotter, Physic. Rev. 40 (1932) 137, 843.

2) E. R. Jette und F. J. Foote, Chem. Phys. 3 (1935) 605.



$$\Delta \sin^2 \vartheta = - \frac{19,58 \cdot \varrho \cdot Z}{M} \cdot \frac{\lambda^2}{4} \cdot 10^{-8}, \quad (4)$$

wobei  $\vartheta$  = Glanzwinkel  $\lambda$  = Wellenlänge der Strahlung  
 $\varrho$  = Dichte  $M$  = Molekulargewicht  
 $Z$  = Anzahl der Elektronen sind.

Da diese Korrektur sehr klein ist, braucht man ihre Änderung mit der Temperatur nicht zu berücksichtigen und kann sie bei allen Temperaturen als konstant annehmen. Nach dem Einsetzen der entsprechenden Zahlen kann weiter die Korrektur für  $a$  und  $c$  berechnet werden.

Man erhält

$$\Delta a = 0,00008$$

$$\Delta c = 0,00016$$

Die korrigierten Konstanten sind in Tabelle VII zusammengefaßt.

Tab. VII. Die korrigierten Werte der Gitterkonstanten  $a$  und  $c$  bei 18°, 20° und 25° C,  $c/a$ , das Volumen der Elementarzelle und die röntgenographische Dichte.

	$a_{18}$	$a_{20}$	$a_{25}$
Konstanten	4,44661	4,44685	4,44747
Korrektur	8	8	8
$a_{\text{korrig.}}$	4,44669	4,44693	4,44755
	$c_{18}$	$c_{20}$	$c_{25}$
Konstanten	5,91478	5,91476	5,91471
Korrektur	16	16	16
$c_{\text{korrig.}}$	5,91494	5,91492	5,91487
$c/a$	1,3302	1,3301	1,3298
Elementarvolumen	101,286	101,298	101,325
Röntgendichte <sup>1)</sup>	6,2365	6,2359	6,2372

Nach Groth's<sup>2)</sup> kristallographischen Messungen ist  $c/a = 1,3298$ , was mit den röntgenographisch erhaltenen Werten ziemlich gut übereinstimmt. Wie ersichtlich, ändert sich  $c/a$  merklich mit der Temperatur.

Die Röntgendichte fällt aber um etwa 0,16% niedriger aus, als die aus Dichtemessungen erhaltene (6,25).

1) Wenn  $N_L = 6,06 \cdot 10^{23}$  ist.

2) Groth, Chem. Kristallographie.

## Das metallische Selen.

### Die Form der Selenkristalle.

Es wurde vorläufig nur das metallische Selen untersucht, das bekanntlich trigonal kristallisiert<sup>1)</sup>. Die Kriställchen wurden durch Sublimation des reinsten Präparates »Kahlbaum« bei vermindertem Druck erhalten. Die Anordnung zum Sublimieren ist schon früher beschrieben worden<sup>2)</sup>. Die Wachstumsversuche erfolgten in einem doppelten Glasrohr, das in einen elektrischen Ofen gestellt werden konnte. Zur Messung der Sublimationstemperatur wurde ein Thermometer ins innere Glasrohr gestellt und bei einer Temperatur von 180–230° C gearbeitet (Schmelzpunkt des Se 220,2°). Der Luftdruck im Rohr betrug bei verschiedenen Versuchen 0,01–11 mm Hg. In letztem Fall erfolgte das Wachsen der Kriställchen an den kühleren Stellen der Glaswände sehr langsam und die Versuche dauerten einige Wochen, in manchen Fällen sogar einen Monat. Ebenso, wie das bei Zink und Cadmium der Fall ist und wie das auch von Tanaka und anderen beobachtet wurde, wachsen die Kriställchen am schnellsten bei Temperaturen gleich oberhalb des Schmelzpunktes. Hier findet man oft nach dem Versuch eine Menge sehr schöner, glänzender, nadelartiger Gebilde, die meistens von einem Kristallisationszentrum ausgehen. Bei niedrigeren Wandtemperaturen werden die Nadeln kürzer und es geht das Sublimat dann weiter in eine kristalline, glänzende Schicht über und zuletzt bei noch niedrigeren Temperaturen in ein rotes Pulver (rotes Selen).

Die Nadeln des metallischen Selens besitzen ein dunkelgraues (mit einem Stich ins Braune), metallisch glänzendes Aussehen. Im Gegensatz zum Tellur sind die Nadeln plastisch und deshalb sehr leicht deformierbar. Es war daher ziemlich schwierig die Kriställchen ohne Deformation für die Messungen und röntgenographischen Untersuchungen von den Glaswänden abzulösen.

Näher untersucht wurden nur die nadelartigen Kristalle. Diese bilden hexagonale (trigonale) prismatische Stäbchen, die an einem Ende schräg abgestumpft sind. Rhomboedrische Kristalle, wie sie zum Beispiel von Brown beobachtet wurden, konnten nicht gefunden werden. Einige der schönsten prismatischen Exemplare wurden unter dem Mikroskop-Goniometer ausgemessen<sup>3)</sup>. Es erwies sich dabei, daß

1) F. C. Brown, Phys. Rev. 4 (1914) 85; 5 (1915) 236; A. J. Bradley, Phil. Mag. 48 (1924) 277; K. Tanaka, Mem. Coll. Sc. Kyoto XVII, 59 (1934).

2) M. Straumanis, Z. physik. Chem. B 13 (1931) 316; 19 (1932) 63; 26 (1934) 246; 30 (1935) 132; Z. Kristallogr. 89 (1934) 487.

3) M. Straumanis, Z. physik. Chem. 19 (1932) 66; Z. techn. Phys. 12 (1931) 576.

alle Kristalle dieselbe Tracht besitzen. Als Ergebnis der Messungen ist in Fig. 4d ein Schnitt senkrecht zur  $c$ -Achse gezeichnet. Man sieht, daß sich die Seitenflächen der prismatischen Kristalle aus Prismen in I. und II. Stellung und manchen ditrignalen Prismen zusammensetzen. Dabei sind alle Flächen sehr schön spiegelnd und es erscheinen die in I. Stellung meistens als breitere Flächen, während die ditrignalen Prismen nur mehr oder minder schmale Streifen darstellen. In letztem Fall konnte fast ausschließlich die Fläche  $(12\bar{3}0)$  festgestellt werden, während die Fläche  $(23\bar{5}0)$  nur sehr selten vorkam. Als Endfläche der Prismen tritt meistens nur eine einzige Fläche, nämlich das Rhomboeder  $(10\bar{1}1)$  auf,

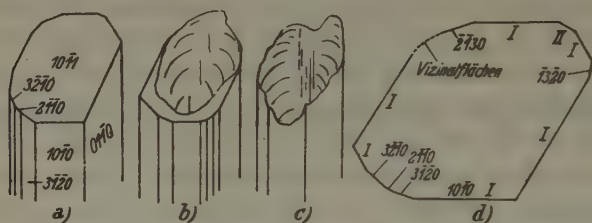


Fig. 4. Die Form vakuumsublimierter Selenkristalle (a). Hohlkristalle (b, c). Schnitt senkrecht zur  $c$ -Achse (d).

wie das die Fig. 4a zeigt. Irgendwelche andere Flächen, wenn auch in geringster Ausdehnung konnten nicht festgestellt werden. Sehr charakteristisch ist das häufige Auftreten von Hohlkristallen (Fig. 4b und c) mit ganz denselben wohlausgebildeten Seitenflächen. Die Kristalle sind hier also in dünner Schicht längs den Seitenwänden in Richtung der  $c$ -Achse gewachsen. Je nach Umständen erscheinen die Kristalle als dickere Gebilde (etwa 1 mm), oder als sehr feine, ideal ausgebildete lange Nadeln.

Die vakuumsublimierten Kristalle sind also durch folgende Flächen begrenzt:  $(10\bar{1}0)$ ,  $(10\bar{1}1)$ ,  $(11\bar{2}0)$ ,  $(12\bar{3}0)$  und  $(23\bar{5}0)$  (in seltenen Fällen). Außerdem findet man an manchen Kristallen noch eine Reihe von Vizinalflächen, die aber nicht gemessen wurden. Vergleicht man diese Form der  $Se$ -Kristalle mit denen des Tellurs, so fällt eine viel größere Regelmäßigkeit der Formen des letzteren Elementes auf. Das Selen weicht somit noch mehr von der von Stranski theoretisch für dieses Element berechneten Form ab, da ja die Theorie das Vorhandensein folgender Formen fordert:  $\{0001\}$ ,  $\{10\bar{1}1\}$ ,  $\{10\bar{1}0\}$  und  $\{01\bar{1}2\}$ <sup>1)</sup>. Von diesen sind also nur  $\{10\bar{1}1\}$  und  $\{10\bar{1}0\}$  gegenwärtig. Die übrigen vorhandenen

1) I. N. Stranski, R. Kaischew und L. Krastanow, Z. Kristallogr. 88 (1934) 328.

Prismenflächen werden nicht gefordert, es fehlen aber die theoretisch gefundenen Formen  $\{01\bar{1}2\}$  und  $\{0001\}$ . Die theoretische Gleichgewichtsform unterscheidet sich somit stark von der experimentell erhaltenen, indem jene flache, basisbegrenzte Formen voraussieht. Die Ursache dieser Unstimmigkeit liegt natürlich in den stark vereinfachten Voraussetzungen der Theorie.

### Die Kristallpräparate und der Thermostat.

Die Auswahl des Kristalles zur Bestimmung der  $a$ -Konstante bereitete nicht die geringsten Schwierigkeiten, denn etwa 0,2 mm dicke und 1–2 mm lange, wohl ausgebildete Kriställchen waren in genügender Zahl vorhanden. Schwierig war es aber Kristallpräparate herzustellen, die zur Bestimmung der  $c$ -Konstante dienen sollten. In letzterem Fall erwies es sich am vorteilhaftesten die Kristalle um die Richtung  $10\bar{1}0$  (also senkrecht zu  $11\bar{2}0$ ) zu drehen. Da die Kristalle weder geschnitten noch gebrochen werden konnten, wie das zum Beispiel im Falle des Tellurs möglich war, so blieb nichts anderes übrig, als das Ende eines kürzeren Kristalls zu zentrieren und den übrigen Teil mit einer dickeren Schicht Schellack zu bedecken, damit dieser Teil die Röntgenstrahlen nicht zur Interferenz bringen könnte. Dadurch, daß den Strahlen nur das eine Ende des Kristalls ausgesetzt ist, verlängert sich nicht nur die Expositionszeit, sondern es nimmt auch die Grundschwärzung des Films etwas zu. Damit wird aber erreicht, daß scharfe, durch Absorption nur wenig verschobene Interferenzen auf dem Film erscheinen. Das Aussehen des Präparates ist in Fig. 5 in vergrößerter Form gezeigt.

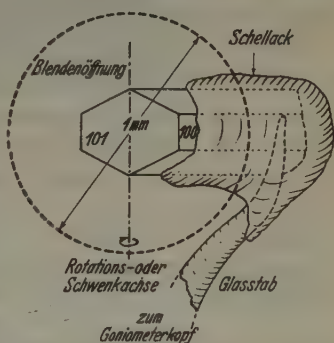


Fig. 5. Kristallpräparat zur Bestimmung der  $c$ -Achse des Se (33fach). Der gestrichelte Kreis entspricht der Blendenöffnung. Der Glasstab ist im Goniometerkopf befestigt.

Da der Wasserthermostat im Falle des Tellurs nicht ganz einwandfrei arbeitete, worauf auch teilweise die schwankenden Resultate zurückgeführt werden können, so wurde für die Gittermessungen des Selen ein neuer Thermostat gebaut. Dieser war fast vollständig abgeschlossen und die Wärmeübertragung vom Wasser auf die Kamera erfolgte teils durch den Kontakt der metallischen Teile, teils aber durch die Konvektion der Luft und durch die Wärmestrahlung. Die Kamera wurde auf ein massives Stativ aus Messing fest geschraubt (Fig. 6), das in den neuen Thermostat mit wasserbeheizten Wänden genau paßte und noch mit Schrauben an dessen Boden fest angeschraubt werden konnte. Da die Wärmeübertragung teils durch den direkten Kontakt des Wassers mit den metallischen Teilen der Kamera, teils aber durch die Luft erfolgt, so sei dieser Röntgenthermostat als Wasser-Luft-Thermostat bezeichnet (Fig. 7). Die Konstanz der Temperatur wird ebenso wie im vorigen Fall durch das zirkulierende Wasser eines Höppler-Ultrathermostaten aufrecht erhalten. Der Wasser-Luft-Thermostat ist so konstruiert, daß das Wasser alle Wände des Thermostaten gleichmäßig durchspült. Die Kamera mit dem



zentrierten Kristall und dem Film wird an das Gestell geschraubt, dieses im Thermostaten befestigt und dessen Tür geschlossen. Dann wird der Ultrathermostat in Tätigkeit gesetzt. Die Temperatur kann durch zwei Thermometer, von denen sich eins im Wasser der Wand, das andere in nächster Nähe der Kamera befindet,



Fig. 6. Kamera im Stativ, das in den Thermostaten der Fig. 7 genau paßt.

kontrolliert werden. Nachdem die gewünschte Temperatur erreicht ist, muß das Tempern der Kamera bei konstanter Temperatur noch einige Stunden dauern, damit sich der Film an die neuen Umstände gewöhne. Je nach Höhe der Temperatur

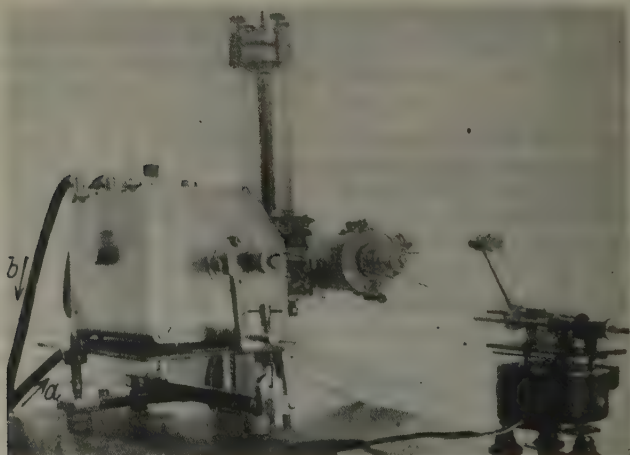


Fig. 7. Röntgenthermostat mit wasserbeheizten Wänden am Seemann-Röntgenrohr. An der zweiten Öffnung eine Schichtlinienkamera. Rechts der Antrieb für beide Kameras. *a* und *b*: Wasserzufluß und Wasserabfluß zum Ultrathermostaten.

reichen 1–4 Stunden aus. Die Temperatur im Röntgenthermostat ist dann sehr konstant und fällt fast mit der des Thermostatenwassers zusammen. Auch die Temperatur im Inneren der Kamera unterscheidet sich von dieser nur ganz unbedeutend, da Wärme nach außen nicht abfließen kann. Die einzige Stelle, wo das geschehen könnte, nämlich durch die Welle, die zum Antrieb des Präparates nach außen reicht, ist durch Einschaltung eines Gummizwischenstückes (Vakuumschlauch) unterbrochen. Die temperaturkonstante Einrichtung wird dann ans Fenster der Röntgenröhre gestellt und mit Hilfe eines Einstellstatives (s. Fig. 2 und 3) in den Röntgenstrahl geschoben. Der durchgehende Strahl kann dabei durch ein wärmeisoliertes, verschließbares Fenster in der Tür des Thermostaten beobachtet werden<sup>1)</sup>. Mit dieser Anordnung ließen sich bessere Resultate als im vorigen Fall erzielen.

### Die Auswahl der Strahlung und die Indizierung der Filme.

Die Berechnungen ergaben, daß die *Ni*-Strahlung Interferenzen im Präzisionsgebiet erzeugt, die zur Bestimmung der  $\alpha$ -Konstante geeignet sind. Man erhält in diesem Fall 3 Linien, nämlich  $320\alpha_1$ ,  $320\alpha_2$  und  $500\beta$ . Von diesen gehört nur die letztere zu einem günstigen Winkel  $\varphi \cong 7,72^\circ$ , ist aber verhältnismäßig schwach. Die Vermessungsgenauigkeit wird deshalb herabgedrückt. Unter einem größeren  $\varphi$ -Winkel befinden sich aber die starken und scharfen Interferenzen  $320\alpha_1$  und  $320\alpha_2$ , die genau vermessen werden könnten. Überhaupt liefert das Selen sehr schöne Drehdiagramme.

Zur Feststellung der  $c$ -Konstante erwies sich die *Cu*-Strahlung als günstig: die Interferenz  $305\alpha_1$  (und  $\alpha_2$ ) gehört zu einem Winkel von  $\varphi \cong 9,64^\circ$ , und ist ziemlich scharf. Sie hob sich aber vom Hintergrund nicht sehr deutlich ab, wohl infolge der stärkeren Untergrundschwärzung, welche ihrerseits durch die besondere Präparateherstellung (Fig. 5) bedingt wird.

Von anderen Autoren sind nun für Selen folgende Konstanten festgestellt worden:

	$a$ in Å	$c/a$	$c_{\text{berechn.}}$
Bradley, 1924	4,35	1,14	4,96
Slattery <sup>2)</sup> , 1925	4,34	1,14	4,948
Olshausen <sup>3)</sup> , 1925	4,138	1,330	5,5
Tanaka, 1934	4,360	1,138	4,962
Groth, kristallogr.	—	1,33	—

1) Weiter hierzu s. M. Straumanis und A. Ieviņš, Die Präzisionsbestimmung von Gitterkonstanten nach der asymmetrischen Methode, Berlin 1940, Julius Springer.

2) K. Slattery, Physic. Rev. **25** (1925) 333.

3) S. Olshausen, Z. Kristallogr. **61** (1925) 463, 495.

Wie ersichtlich, stimmen die Konstanten durchaus nicht überein, insbesondere weichen die von Olshausen berechneten von den Resultaten anderer stark ab. Um irgendwelche Zweifel über die Richtigkeit der in dieser Untersuchung erhaltenen Zahlen auszuschalten, soll hier deshalb der Gang der Indizierung einer Aufnahme, die beim Rotieren des *Se*-Kristalls um die Achse  $10\bar{1}0$  erhalten wurde, gezeigt werden.

Die Indizierung erfolgte mit Hilfe des reziproken Gitters. Wählt man den Radius des Reflexionskreises  $r = 10$  cm und kennt man die ungefähre Größe der Gitterkonstanten, so läßt sich die Größe der reziproken Gitterzelle auf der Zeichnung folgendermaßen berechnen: Es folgt unmittelbar aus der Reflexionsformel von Bragg und dem Abstände  $x$  (Sehne, gezogen vom Ausgangspunkt des Röntgenstrahles bis zum fraglichen Interferenzpunkte auf dem Reflexionskreise), daß

$$x = \frac{n \lambda r}{d} = n \lambda r d^*$$

groß ist<sup>1)</sup>. Setzt man nun statt  $d$  die entsprechende Formel für das hexagonale System ein, so kommt man zu folgendem Ausdruck:

$$x = n \lambda r \sqrt{\frac{4}{3} \left( \frac{h^2 + k^2 + h k}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2}}.$$

Mit dessen Hilfe kann ein jeder reziproke Gitterpunkt berechnet werden. Soll nur die Größe der reziproken Gitterzelle eines um eine bestimmte Richtung gedrehten Kristalls für eine graphische Darstellung berechnet werden, so ist  $n = 1$ . Im Falle des Selenkristalls, der um  $[100]$  rotiert, findet man deshalb beim Arbeiten mit *Cu*-Strahlung, wenn  $k = l = 0$  ist:

$$x_{[100]} = a_1^* = \frac{1,537 \cdot 10}{4,355} \cdot \frac{2}{\sqrt{3}} \cong 4,07 \text{ cm.}$$

In Richtung der  $c$ -Achse, die mit  $a_1^*$  einen Winkel von  $90^\circ$  einschließt, erhält man dagegen

$$x_{[001]} = c^* = \frac{1,537 \cdot 10}{4,95} \cong 3,1 \text{ cm.}$$

Statt  $a$  und  $c$  sind die wahrscheinlichsten Werte der weiter oben angeführten Tabelle eingesetzt worden. Mit den beiden erhaltenen reziproken Konstanten  $a_1^*$  und  $c^*$  läßt sich jetzt das reziproke Gitter konstruieren. Der Radius der Ausbreitungskugel beträgt  $2r$ . Alle beobachteten, auf dem Reflexionskreis liegenden Interferenzen müssen jetzt notwendig auf die

1) Siehe Fußnote 1 S. 447.





sehen ist. In der Tabelle VIII findet man die bei verschiedenen Temperaturen erhaltenen Konstanten, in der Tabelle IX die Ausdehnungskoeffizienten.

Tab. VIII. Die Änderung der  $\alpha$ -Konstante des Se in Abhängigkeit von der Temperatur.  $Ni$ -Strahlung. Belichtung  $3\frac{1}{2}$  Stunden. 1 mm Rundblende.

Film Nr.	Temperat. in ° C	$\varphi\%$	$hkl$	$\alpha_t$	$\alpha_{\text{Mittelw.}}$
1306	20,1	18,864	320 $\alpha_1$	4,35347	4,35349
	20,1	18,369	320 $\alpha_2$	39	
	20,1	7,725	500 $\beta$	62	
1307	20,1	18,858	320 $\alpha_1$	4,35333	4,35350
	20,1	18,376	320 $\alpha_2$	52	
	20,1	7,733	500 $\beta$	70	
1308	40,00	19,153	320 $\alpha_1$	4,35955	4,35987
	40,00	18,694	320 $\alpha_2$	6006	
	40,00	8,454	500 $\beta$	6001	
1310	40,00	19,154	320 $\alpha_1$	4,35958	4,35985
	40,00	18,680	320 $\alpha_2$	5976	
	40,00	8,466	500 $\beta$	6012	
1312	60,10	19,466	320 $\alpha_1$	4,36630	4,36639
	60,10	19,001	320 $\alpha_2$	47	
	60,10	9,158	500 $\beta$	(70)	
1314	60,10	19,471	320 $\alpha_1$	4,36640	4,36641
	60,10	19,003	320 $\alpha_2$	53	
	60,10	9,140	500 $\beta$	34	

Die Mittelwerte der aus den 3 Linien berechneten Konstanten zeigen sehr gute Übereinstimmung (Tabelle XII).

Tab. IX. Der Ausdehnungskoeffizient  $\alpha_1$  des Selens in Richtung der  $a$ -Achse ( $\perp$  zu  $c$ ).

Temperatur in ° C	$\Delta t$	$\alpha_t$	$\Delta \alpha_t \cdot 10^5$	$\alpha_1 \cdot 10^6$
20,1	19,9	4,35350	635	73,3
40,0		4,35985		
60,1		4,36641		
20,1 } 60,1 }	40,0		1291	74,1
Mittelwert 74,09				

Aus den Mittelwerten der letzten Spalte und den betreffenden Temperaturen kann jetzt nach schon beschriebenem Vorgehen der Ausdehnungskoeffizient  $\alpha_{\perp}$  berechnet werden.

Zur Berechnung der  $c$ -Konstante aus Drehdiagrammen um  $[10\bar{1}0]$  wurde  $Cu$ -Strahlung verwandt. Es genügte eine Belichtung von  $2\frac{1}{2}$  Stunden. Auch hier konnten sehr gut übereinstimmende Mittelwerte (s. Tabellen X und XII) erhalten werden.

Tab. X. Die Änderung der  $c$ -Konstante des Selens in Abhängigkeit von der Temperatur.  $Cu$ -Strahlung, Belichtung  $2\frac{1}{2}$  Stunden.

Film Nr.	Temperatur in °C	$\varphi^\circ$	$hkl$	$\alpha_i$	$\alpha_{\text{Mittelw.}}$
1315	15	9,637	$305 \alpha_1$	4,94998	4,94977
	15	8,508	$305 \alpha_2$	56	
1316	15	9,635	$305 \alpha_1$	4,94996	4,94986
	15	8,519	$305 \alpha_2$	77	
1317	35	9,755	$305 \alpha_1$	4,94792	4,94793
	35	8,669	$305 \alpha_2$	95	
1318	35	9,760	$305 \alpha_1$	4,94801	4,94816
	35	8,689	$305 \alpha_2$	32	
1319	55	9,910	$305 \alpha_1$	4,94642	4,94591
	55	8,779	$305 \alpha_2$	540	
1320	55	9,944	$305 \alpha_1$	4,94710	4,94628
	55	8,825	$305 \alpha_2$	620	

Ebenso, wie im Falle des Tellurs ist hier zur Feststellung einer jeden Konstante eine andere Strahlung gebraucht worden. Es könnte die Frage erhoben werden, ob hierdurch in jedem Fall nicht eine etwas andere Konstante erhalten wird. Eine eingehende Untersuchung zeigte aber, daß eine solche Abhängigkeit der Gitterkonstante von der gebrauchten Wellenlänge nicht nachgewiesen werden kann. Wenn überhaupt vorhanden, so ist der Unterschied jedenfalls ein sehr kleiner<sup>1)</sup>.

Den Ausdehnungskoeffizienten in Richtung der  $c$ -Achse findet man in der folgenden Tabelle XI.

Der Ausdehnungskoeffizient in dieser Richtung ist also ebenso wie beim Tellur negativ, jedoch etwa 10 mal größer. Dieser Koeffizient ist bis jetzt noch nicht bestimmt worden, und zwar deswegen, weil die

1) M. Straumanis, A. Ievins und K. Karlsons, Z. physik. Chem. B 42 (1939) 143.

Tab. XI. Der Ausdehnungskoeffizient  $\alpha_2$  des Selen in Richtung der  $c$ -Achse ( $||$  zu  $c$ ).

Temperatur in °C	$\Delta t$	$c_t$	$\Delta c_t \cdot 10^5$	$\alpha_2 \cdot 10^6$
15	20	$\left\{ \begin{array}{c} 4,94982 \\ 4,94805 \\ 4,94628 \end{array} \right\}$	—177	—17,89
35				
55				
15	40		—354	—17,89
55				
Mittelwert				—17,89

nötigen Methoden fehlten: da es offenbar nicht gelingt, große *Se*-Kristalle zu züchten, so fallen die dilatometrischen Methoden fort; es sind augenscheinlich die erhaltenen Kriställchen auch für die interferometrische Methode zu klein. Die gewöhnlichen röntgenographischen Methoden führen aber ebenfalls nicht zum Ziel, weil Pulveraufnahmen eine Menge von undeutlichen Linien liefern, die nicht genügend genau vermessen werden können. Drehkristallaufnahmen zu Präzisionsbestimmungen wurden aber bis jetzt nicht verwandt.

#### Die Gitterkonstanten des Selen bei 18°, 20° und 25° C.

Unter Benutzung der eben bestimmten Ausdehnungskoeffizienten können alle bei verschiedenen Temperaturen erhaltenen Gitterkonstanten auf beliebige Temperaturen reduziert werden. Dabei muß angenommen werden, daß im fraglichen Bereich die Abhängigkeit eine lineare ist. In den folgenden Tabellen findet man die Größe der Konstanten bei 18, 20 und 25° C.

Tab. XII. Die Gitterkonstanten  $a$  und  $c$  des Selen auf 18° C reduziert;  $\alpha_1 = 74,09 \cdot 10^{-6}$ ;  $\alpha_2 = -17,89 \cdot 10^{-6}$ .

$a_t$ Mittelw.	$t$ °C	$a_{18^\circ}$	$c_t$ Mittelw.	$t$ °C	$c_{18^\circ}$
4,35350	15	4,35446	4,94982	15	4,94955
4,35985	35	4,35437	4,94805	35	4,94955
4,36644	55	4,35444	4,94628	55	4,94955
Mittelw. $a_{18} = 4,35442$			Mittelw. $c_{18} = 4,94955$		
		$\pm 0,00004$			

Die außerordentlich gute Übereinstimmung der  $c$ -Werte ist als zufällig zu betrachten, da, wie die Tab. X zeigt, die einzelnen Messungen

ziemlich stark schwanken. Die Bestimmungspräzision dürfte etwa dieselbe sein, wie im Falle der  $a$ -Konstante.

Berechnet man nach Formel (4) die Brechungskorrekturen, so ist zum Werte von  $a$  0,00006 und zu dem von  $c$  0,00007 Å hinzuzuzählen. Die korrigierten Werte der Gitterkonstanten und noch andere Konstanten sind in der Tab. XIII zusammengestellt.

Tab. XIII. Die korrigierten Werte der Gitterkonstanten  $a$  und  $c$  des Selens in Å bei 18, 20 und 25° C;  $c/a$ ; das Volum der Elementarzelle und die röntgenographische Dichte.

	$a_{18}$	$a_{20}$	$a_{25}$
Korrigiert	4,35448	4,35517	4,35678
	$c_{18}$	$c_{20}$	$c_{25}$
Korrigiert	4,94962	4,94945	4,94900
$c/a$	1,1367	1,1365	1,1354
Elementarvolumen Å <sup>3</sup>	81,278	81,303	81,355
Röntgendichte	4,8088	4,8071	4,8043

Wie aus der Tabelle ersichtlich, stimmt die röntgenographisch erhaltene Dichte sehr gut mit der durch Dichtemessungen (4,80) erhaltenen überein.

### Zusammenfassung.

Die Gitterkonstanten des Tellurs und Selens wurden bei verschiedenen, während der Aufnahme ganz konstant gehaltenen, zwischen + 15 und + 60° C liegenden Temperaturen bestimmt.

Die Aufnahmen wurden in Thermostaten durchgeführt, wobei zu diesem Zweck ein Wasser- und ein Wasser-Luft-Thermostat gebaut wurde. Als bequemer, zuverlässig arbeitend erwies sich letzterer. Die Temperaturschwankungen in der Kameramitte überschritten nicht 0,02°.

Aus den Präzisionsfilmen (Drehkristallverfahren) konnten die Gitterkonstanten beider Elemente und die Ausdehnungskoeffizienten in Richtung der  $a$ - und  $c$ -Achsen berechnet werden. Folgende Zahlen wurden erhalten:

#### Tellur

$$\begin{aligned} a_{20^\circ} &= 4,44693 \pm 0,00012 \text{ Å} & \alpha_{\perp} &= 27,51 \cdot 10^{-6} \\ c_{20^\circ} &= 5,91492 \pm 0,00002 \text{ Å} & \alpha_{\parallel} &= -1,70 \cdot 10^{-6} \quad c/a = 1,3301 \end{aligned}$$

#### Selen

$$\begin{aligned} a_{20^\circ} &= 4,35517 \pm 0,00004 \text{ Å} & \alpha_{\perp} &= 74,09 \cdot 10^{-6} \\ c_{20^\circ} &= 4,94945 \pm 0,00002 \text{ Å} & \alpha_{\parallel} &= -17,89 \cdot 10^{-6} \quad c/a = 1,365 \end{aligned}$$



Die gefundenen Ausdehnungskoeffizienten des Tellurs (die des Selen sind bis jetzt noch nicht bestimmt worden) stimmen gut mit den Zahlen von Bridgeman überein, woraus sich dann auch die Zuverlässigkeit der Röntgenmethoden für ähnliche Untersuchungen ergibt.

Die Selenkristalle wurden durch Sublimation unter vermindertem Druck erhalten. Die glänzenden, schönen Kristallnadeln waren durch Prismen in I. und II. Stellung, durch ditrigonale Prismen und durch Pyramidenflächen in I. Stellung begrenzt. Von letzteren Flächen war an den Kristallen meistens nur eine einzige, größere vorhanden. Die erhaltene Kristallform des Selen wurde mit der von Stranski auf theoretischem Wege abgeleiteten verglichen.

Riga, Analytisches Laboratorium der Universität Lettlands.

Eingegangen am 28. Februar 1940.

---

# Zur Deutung der mit optisch-aktiven Säuren erzeugten Ätzerscheinungen.

Von Willi Kleber, Bonn.

(Mitteilung Nr. 129 aus dem Mineralogisch-Petrographischen Institut der Universität Bonn.)

Auf Grund einer einfachen Vorstellung über den Abbau von Kristallen durch optisch aktive Säuren werden die experimentellen Ergebnisse von Honess und Jones (3) gedeutet. Insbesondere wird erklärt, warum auf der Basis von Calcit nicht auch asymmetrische Ätzerscheinungen auftreten. Die Annahme einer besonderen »atomaren Struktur« ist überflüssig und unbegründet.

In einer Notiz dieser Zeitschrift ist vor kurzem Nowacki (9) auf eine Arbeit von Honess und Jones (3) über "Etch figure investigations with optically active solvents" kritisch eingegangen. Mit Recht betont Nowacki, daß einige in der genannten Veröffentlichung gewonnenen Schlußfolgerungen als fragwürdig gelten müssen. Es erscheint zweckmäßig, ausführlicher auf einige Fragen einzugehen, die in der Abhandlung von Honess und Jones angeschnitten worden sind, und die Nowacki nur knapp angedeutet hat.

Honess und Jones berichten ausführlich über Beobachtungen von Ätzerscheinungen an Calcit, Zinkspat, Rhodochrosit, Siderit, Dolomit, Coelestin und Kieselzinkerz. Als Ätzmittel wurden optisch aktive und inaktive Säuren verwendet. Zahlreiche Abbildungen belegen das umfangreiche Beobachtungsmaterial. Diese experimentellen Ergebnisse befinden sich im wesentlichen in Übereinstimmung mit den Resultaten früherer Untersuchungen anderer Autoren [wegen des Schrifttums vgl. (2)]. Der Inhalt dieser mehrfach bestätigten Untersuchungsergebnisse ist kurz folgender:

1. Beim Ätzen von Einkristallen mit optisch aktiven Substanzen zeigen Flächen ein- und derselben Form, die durch eine Spiegelebene und nur durch eine Spiegelebene ineinander überführt werden, gänzlich verschiedene Ätzfiguren. Die Ätzfiguren der Linksflächen und Rechtsflächen verhalten sich nicht mehr spiegelbildlich. Dadurch wird die Kristallsymmetrie scheinbar herabgesetzt: Es fehlen die Symmetrieebenen. Gleiches gilt für Flächen, die durch ein Inversionszentrum oder allgemeiner durch eine Inversionsachse ineinander überführt werden.

2. Beim Ätzen eines Einkristalls mit optisch aktiven Substanzen zeigen Flächen, auf denen eine und nur eine Symmetrieebene senkrecht steht [Flächensymmetrie  $C_2$ , nach Niggli (7)], asymmetrische Ätzfiguren.

Dadurch erscheint die Flächensymmetrie herabgesetzt: Es liegt nur mehr die Symmetrie  $\mathcal{C}_1$  vor.

3. Die unter 1. und 2. genannten Erscheinungen zeigen beim Vertauschen des aktiven Ätzmittels durch den entsprechenden optischen Antipoden ein enantiomorphes Verhalten. Insbesondere sind die Ätzfiguren auf einer  $\mathcal{C}_s$ -Fläche, die mit einer *d*-Säure geätzt wurde, spiegelbildlich zu den Ätzfiguren, die auf der gleichen Fläche mit der entsprechenden *l*-Säure gewonnen wurden. Bei Ätzung mit racemischer Säure erscheint die volle Kristall- bzw. Flächensymmetrie.

4. Auf den Flächen mit der Symmetrie  $\mathcal{C}_{nv}$  ( $n = 2, 3, 4, 6$ ) treten beim Ätzen mit optisch aktiven Substanzen nicht immer Symmetrievermindierungen auf.

Die beobachteten Erscheinungen lassen sich sehr einfach durch folgende Reaktionsgleichungen beschreiben:



Hierin bedeuten *D* die rechte, *L* die entsprechende linke Fläche ein und derselben Kristallform, *d* bzw. *l* die Rechts- bzw. Linksform einer optisch aktiven Säure. Diese Reaktionsgleichungen geben in leicht verständlicher Weise die geschilderten Erscheinungen wieder.

Honess und Jones haben insbesondere aus der Tatsache, daß beim Calcit auf (0001) keine asymmetrischen Figuren auftreten (Punkt 4) geschlossen, daß die Ursache für das Auftreten asymmetrischer Figuren überhaupt in der Struktur des betreffenden Kristalls zu suchen ist. D. h. die auf Grund der Ätzung mit optisch aktiven Substanzen gewonnene Symmetrie ist letzten Endes die wahre Symmetrie. “. . . The reduced symmetry . . . is probably a close approximation to the true structural symmetry of this mineral.” (3, S. 676.) Die beiden Autoren nehmen an, daß die Kristalle zweierlei Symmetrie zeigen: eine geometrische und eine atomare. Beide Symmetrien können durch Ätzfiguren sichtbar gemacht werden, die geometrische Symmetrie durch optisch inaktive, die atomare Symmetrie durch optisch aktive Ätzmittel. Die Vorstellung, daß die Symmetrie des ätzenden Moleküls eine Rolle spielt, lehnen Honess und Jones ab.

Nun erinnern aber die zur Diskussion stehenden Beobachtungen zwingend an die Erscheinung der Diastereomerie. Beim Zusammentreten von zwei Paaren antilogter Verbindungen ( $d_1, l_1; d_2, l_2$ ) existieren vier Kombinationsmöglichkeiten:  $d_1d_2$ ,  $l_1l_2$ ,  $d_1l_2$ ,  $l_1d_2$ .  $l_1l_2$  und  $d_1d_2$  sind wiederum antilog, während  $d_1l_2$  und  $l_1d_2$  Isomere sind, die sich bekannt-

lich wesentlich stärker in ihren physikalisch-chemischen Eigenschaften von  $d_1d_2$  und  $l_1l_2$  unterscheiden, als dies bei reiner Spiegelbildisomerie der Fall ist. Lassen wir das Razemat  $d_1l_1$  mit einem symmetrischen Molekül  $a$  reagieren, so entstehen zwei Moleküle, die sich spiegelbildlich verhalten:  $d_1, l_1 + a \rightarrow d_1a + l_1a$ . Grundverschieden davon ist die Reaktion des Razemats mit der optisch aktiven Verbindung  $d_2$ . Hier ist:  $d_1, l_1 + d_2 \rightarrow d_1d_2 + l_1d_2$ . Für die beiden Antipoden  $d_1$  und  $l_1$  verlaufen die Reaktionen nun nicht mehr mit der gleichen Geschwindigkeit, wie im Falle der Reaktion mit symmetrischen Molekülen. Die letzte Reaktionsgleichung ist aber formal identisch mit der für die Ätzerscheinungen mit optisch aktiven Substanzen aufgestellten Beziehung. In der Tat muß sich der strukturelle Aufbau enantiomorpher Flächen verhalten wie der Molekülbau zweier optischer Antipoden. In diesem Zusammenhang ist es wichtig, ausdrücklich zu betonen, daß die Spiegelung eine von der Drehung grundsätzlich verschiedene Deckoperation darstellt (vgl. 8). Sind zwei Kristallflächen durch eine Drehoperation miteinander verknüpft, so lassen sich die beiden Flächen und damit ihre Strukturen durch eine reelle Bewegung miteinander zur Deckung bringen. Sie sind tatsächlich geometrisch und physikalisch völlig gleichwertig. Enantiomorphe Flächen aber müssen sich bezüglich ihrer Struktur und damit auch in ihren chemisch-physikalischen Eigenschaften spiegelbildlich verhalten. Dies gilt ganz allgemein für die Drehspiegelachsen, die das Inversionszentrum und die Spiegelebene als Spezialfälle enthalten. (Für die zur Diskussion stehenden Probleme erscheint es zweckmäßiger und anschaulicher, die Drehspiegelachsen an Stelle der Inversionsachsen in Betracht zu ziehen).

Die Einflußnahme der Struktur der lösenden Moleküle wird verständlich, wenn man mit Pietsch und Josephy annimmt, daß beim chemischen Auflösungsprozeß dem eigentlichen Abbau des Kristalls eine Adsorption der lösenden Moleküle vorausgeht. Dann ist zu erwarten, daß die Struktur der Kristalloberfläche und die Struktur des adsorbierten Moleküls beim Ätzprozeß geschwindigkeitsbestimmend sind. Daß der Bau des Anions bei anorganischen Säuren eine Rolle spielt, ist bereits durch zahlreiche Versuche bestätigt worden. Entsprechend dieser Vorstellung setzt sich der Ätzzvorgang aus folgenden Elementarprozessen zusammen:

a) Zunächst diffundieren die Säureanionen und die Wasserstoffionen, die wohl als hydratisierte Ionenkomplexe vorliegen, zur Kristalloberfläche hin.

b) Ein Teil der Komplexionen wird auf der Kristalloberfläche ad-



sorbiert. Dabei werden diese Komplexe offenbar orientiert auf die Gitteroberfläche aufgelagert. Es ist zu vermuten, daß bei diesem Vorgang ein- bzw. zweidimensionale Analogien zwischen Oberflächenstruktur und Molekülstruktur eine Rolle spielen werden. Selbstverständlich ist, daß die Anlagerung eines Anionenkomplexes, das der Rechtsform einer optisch aktiven Substanz entspricht, an die Oberfläche einer Rechtsfläche anders erfolgen muß als an die Oberfläche einer Linksfläche. Dabei ist es unwesentlich, ob wir eine makroskopische Wachstumsfläche oder ein mikroskopisches Flächenelement einer Ätzfigur betrachten. In allen Fällen wird in Richtungen, die nur durch die Operation einer Spiegelung miteinander zur Deckung gebraucht werden können, die Anlagerung eines asymmetrischen Komplexes verschieden erfolgen müssen, analog wie bei der Diastereomerenbildung (5).

c) Gitterionen und adsorbierte Komplexionen reagieren miteinander: Es entstehen in der Grenzschicht kristallisiert-flüssig Adsorptionsverbindungen. Hierbei werden die Abtrennungsarbeiten der einzelnen Oberflächenionen des Kristallgitters von maßgeblicher Bedeutung sein. Je geringer die Bindungsenergie ist, mit denen einzelne Ionen an die Kristalloberfläche geknüpft sind, d. h. also je lockerer diese Ionen dort sitzen, desto leichter werden sie sich von ihrer Unterlage lösen, und desto schneller wird eine Adsorptionsverbindung mit den adsorbierten Komplexen zustande kommen können. Daß hierfür vorwiegend Baufehler der Kristalloberfläche in Frage kommen, ist schon mehrfach betont worden (z. B. 4).

d) Der Einzelakt des Ätzprozesses findet seinen Abschluß in der Loslösung der Adsorptionsverbindung von der festen Oberfläche.

Die Deutung der von Honess und Jones sowie anderen Beobachtern übereinstimmend festgestellten Tatsachen ist auf Grund der entwickelten Vorstellung vom Mechanismus der Einkristallätzung mit optisch aktiven Substanzen einfach.

ad 1) Da sich die Oberflächenstrukturen enantiomorpher Flächen wie zwei optische Antipoden verhalten, so muß die Adsorption eines asymmetrischen Komplexes auf ihnen verschieden erfolgen. Daher verhalten sich solche Flächen gegenüber einer optisch aktiven Säure verschieden und die Kristallsymmetrie wird scheinbar um Spiegelebenen vermindert.

ad 2) Auf einer Fläche mit der Symmetrie  $\mathcal{C}_s$  werden asymmetrische Moleküle an zwei Flächenelementen eines Baufehlers bzw. einer Ätzfigur, die spiegelbildlich zur Symmetrielinie liegen, verschieden adsorbiert. Solche Flächenelemente werden sich gegenüber dem asymmetrischen

Molekül nicht mehr gleichartig verhalten. So entstehen bei der Ätzung mit optisch aktiven Säuren auf  $C_s$ -Flächen asymmetrische Ätzfiguren.

ad 3) Ein Linksmolekül wird sich auf eine Rechtsfläche auflagern wie ein Rechtsmolekül auf eine Linksfläche, entsprechend ein Linksmolekül auf eine Linksfläche wie ein Rechtsmolekül auf eine Rechtsfläche (vgl. 5). Daher werden alle Erscheinungen, die mit der Linksform einer optisch aktiven Säure erzeugt sind, sich spiegelbildlich verhalten zu den Erscheinungen, die mit der entsprechenden Rechtsform erzeugt werden können.

ad 4) Honess und Jones haben als wichtigste Stütze ihrer Annahme, daß die beobachteten Erscheinungen allein durch die Struktur des geätzten Kristalls bedingt sind, die Feststellung angeführt, daß auf der Basis von Calcit keine asymmetrischen Ätzgruben erzeugt werden können. (0001) von Calcit besitzt die Flächensymmetrie  $C_{3v}$ . Es sei bemerkt, daß sich Aragonit beim Ätzen mit  $d(+)$ -Weinsäure ganz analog verhält (6). Dort behielten die Ätzgruben auf (001), aber auch auf (010), ihre symmetrische Form bei, die der Flächensymmetrie  $C_{2v}$  entspricht. Wir wollen diese Beobachtung ausführlich am Beispiel des Calcits klarlegen. Nach Honess und Jones (3, Taf. 11, Fig. 2) entstanden auf (0001) = (111) von Calcit beim Ätzen mit einer optisch aktiven Säure Ätzgruben in Form gleichseitig dreieckiger Hohlpyramiden, deren Begrenzungselemente offensichtlich in den Zonen  $[1\bar{1}0]$ ,  $[\bar{1}01]$  und  $[01\bar{1}]$  liegen. Das sind aber gerade die Zonen, auf deren Achsen die Symmetrieebenen des Calcits senkrecht stehen. Wegen des Vorhandenseins der dreizähligen Achse bleiben aber diese drei Richtungen gleichwertig, wenn auch bei der Einwirkung einer optisch aktiven Substanz die Symmetrieebenen nicht mehr zur Geltung kommen sollten. Die Adsorption eines asymmetrischen Moleküls auf gleichartigen Flächen der Zonen  $[1\bar{1}0]$ ,  $[\bar{1}01]$  und  $[01\bar{1}]$  muß geometrisch und energetisch gleich erfolgen. Die Rhomboederflächen  $(10\bar{1}1)$  verhalten sich ja auch gleich. Die erwähnten dreiseitigen Gruben auf der Basis eines trigonalen Kristalls würden es ja auch nicht ermöglichen, etwa zwischen den Klassen  $D_{3d}$  und  $D_3$  zu unterscheiden. Daß im Falle des Calcits die Zonen  $[1\bar{1}0]$ ,  $[\bar{1}01]$  und  $[01\bar{1}]$  und keine Zwischenrichtungen ausschließlich in Erscheinung treten, ist eben durch den Aufbau des Calcitgitters bedingt. Erst wenn Zwischenrichtungen auftreten würden, könnte eine weitere Symmetrieunterscheidung getroffen werden. Beim Aragonit liegen bei den  $C_{2v}$ -Flächen die Verhältnisse genau so.

Eine ganz ähnliche Erscheinung haben wir auch beispielsweise bei kubischen Kristallen, wo auf Grund des Auftretens quadratischer, sym-

metrisch liegender Ätzgruben auf (001) nicht notwendig auf Holoedrie geschlossen werden kann. Bei derartigen Ätzfiguren mit Kanten  $\parallel$  [100] usw. liegen doch offenbar Tetrakishexaeder als Begrenzungselemente vor. Diese sind aber in den Klassen  $O_h$  und  $O$  möglich. Die Zugehörigkeit zu einer dieser Klassen könnte erst durch das Auftreten von Flächenlagen mit drei Freiheitsgraden entschieden werden. Daher erklärt es sich auch, daß Honess und Jones beim Fluorit keine »asymmetrischen« Figuren erhalten haben. Im allgemeinen werden ( $hkl$ )-Flächen —  $h \neq k \neq l$  — im kubischen System sowohl beim Wachstum als auch bei den Ätzgruben auf Hauptflächen sehr selten erzeugt. Das liegt in der übertragenden Bedeutung der niedrig indizierten Vektoren begründet. Diese Schwierigkeit hat sich oft ergeben, wenn es galt, zwischen den Klassen  $O_h$  und  $O$  zu unterscheiden (vgl. Sylvin, Steinsalz, Cuprit). Dadurch daß beim Calcit die Zonen  $[1\bar{1}0]$ ,  $[101]$  und  $[0\bar{1}1]$  gerne als Ätzzonen auftreten, — auch beim Ätzen mit komplex zusammengesetzten organischen Säuren —, ist es eben dann nicht möglich, über die Existenz von Symmetrieebenen Rückschlüsse zu ziehen.

Allgemein werden bei den Flächen mit  $C_{nv}$ -Symmetrien nur in den seltenen Fällen Symmetrieverminderungen beim Ätzen mit optisch aktiven Säuren erzeugt werden können, wenn allgemeinere Flächenlagen als Begrenzungselemente der Ätzfiguren in Erscheinung treten. Es ist nun wohl auch ganz klar, daß bei Flächen mit  $C_s$ -Symmetrie die Ätzfiguren asymmetrisch werden müssen.

Es sei noch auf zwei Beobachtungen eingegangen, auf die Honess und Jones zu sprechen kommen. Bereits früher (1) ist festgestellt worden, daß viele optisch aktiven Substanzen bei der Lösung von  $KCl$  keine Änderung der Ätzfiguren ergaben. Liegt hier nicht der oben ausinandergesetzte Fall vor, daß infolge des Vorhandenseins einer Drehachsensymmetrie keine Veränderung eintreten kann, so muß gefolgert werden, daß die Moleküle der zugefügten Substanz überhaupt nicht adsorbiert werden und daher keinen Einfluß ausüben können.

Beim Ätzen mit Mischungen von optisch aktiven und inaktiven Säuren wurden z. T. symmetrische Figuren erzielt. Es wird dies immer dann eintreten, wenn die Wirkung der inaktiven Säure die der aktiven Säure wesentlich übersteigt. Das ist bei den von Honess und Jones angeführten Beispielen sicher der Fall.

Die Diskussion zeigt, daß sich die Ergebnisse der Arbeit von Honess und Jones, sowie die Ergebnisse früherer Abhandlungen, die sich mit dem gleichen Problem beschäftigen, zwanglos durch die Annahme der Einwirkung asymmetrischer Komplexe auf »asymmetrische« Kristallflächen

erklären lassen. Die Annahme einer besonderen »atomaren Struktur« der Kristalle ist hierbei nicht erforderlich. Diese Annahme erscheint deshalb unbegründet, weil die asymmetrischen Erscheinungen ausschließlich beim Ätzen mit optisch aktiven Säuren auftreten.

### Literatur.

1. A. Hettich, Über die äußere scheinbare Unsymmetrie der Alkalihalogenide. Z. Kristallogr. **64** (1926) 265–295.
2. Hans Himmel und Willi Kleber, Ein Beitrag zum chemischen Abbau von Kristallen durch Spiegelbildisomere. Neues Jb. Mineral., Geol., Paläont. A. Beil.-Bd. **72** (1937) 347–366.
3. Arthur P. Honess und J. Robert Jones, Etch figure investigations with optically active solvents. Bull. Geol. Soc. America **48** (1937) 667–722.
4. Willi Kleber, Gitterenergetische Betrachtungen zum Problem der »Baufehler«. Zbl. Mineral., Geol., Paläont. A. 1935, 103–114.
5. — Zum Mechanismus der Einkristallätzung mit optisch aktiven Säuren. Zbl. Mineral., Geol., Paläont. A. 1938, 294–301.
6. — Kristallographische Untersuchungen am Aragonit. Neues Jb. Mineral., Geol., Paläont. A. Beil.-Bd. **75** (1939) 476–479.
7. Paul Niggli, Die Flächensymmetrie homogener Diskontinuen. Z. Kristallogr. **60** (1924) 283.
8. — Lehrbuch der Mineralogie I. 1924, S. 29.
9. W. Nowacki, Bemerkungen zu der Arbeit von A. P. Honess und I. R. Jones: "Etch figure investigations with optically active solvents. Z. Kristallogr. (A) **102** (1940) 218/218.

Bonn, März 1940.

Eingegangen am 2. April 1940.

---



## Kürzere Originalmitteilungen und Notizen.

### Orientierung

### von pulverförmigem $\beta$ - $\text{Ag}_2\text{S}$ durch einseitigen Druck.

Von H. Nowotny und H. Zahn, Karlsruhe.

Die Modifikationen von  $\text{Ag}_2\text{S}$  beanspruchen wie die Mehrzahl der Schwermetallsulfide ein besonderes Interesse wegen ihrer Stellung, die sie als Halbleiter einnehmen. Hochberg<sup>1)</sup> schloß aus der Änderung der thermischen Leitfähigkeit bei 179°<sup>2)</sup> auf das Freiwerden einer großen Zahl Leitungselektronen. Bekannt ist auch, daß sich pulverförmiges Silbersulfid durch Anwendung von hohen Drucken (etwa 700 at) in metallische Widerstände überführen läßt<sup>3)</sup>.

Als Ausgangsprodukt wurde  $\text{Ag}_2\text{S}$  von Merck benützt, das röntgenographisch mit der Tieftemperaturmodifikation ( $\beta$ - $\text{Ag}_2\text{S}$ ) identisch war. Die Pulveraufnahme stimmt mit dem von Palacios und Salvia<sup>4)</sup> für  $\beta$ - $\text{Ag}_2\text{S}$  (Akanthit, Argentit und gefälltes Silbersulfid) gefundenen Diagramm vollkommen überein. Für die Zuordnung der Linien zu zwei ver-



Fig. 1. Röntgenogramm eines gepreßten Silbersulfidblättchens.  
(Die zwei innersten Linien rühren von der Vaseline her.)

schiedenen Gittern (ein C-3 Typ und ein rhombisches Gitter) besteht jedoch keine Veranlassung. Mit den von obigen Verfassern gegebenen Achsenlängen der rhombischen Zelle gelingt eine befriedigende Indizierung sämtlicher Linien, auf welche Tatsache bereits Hermann und Lohrmann<sup>5)</sup> hingewiesen haben.

Wird pulverförmiges  $\beta$ - $\text{Ag}_2\text{S}$  zwischen zwei parallelen Flächen unter Druck abgestreift, so erhält man eine zusammenhängende, metallisch glänzende Scholle. Das Röntgenogramm eines solchen Blättchens (Blättchen-ebene senkrecht zur Kameraachse), ist aus Fig. 1 ersichtlich. Zur Erklärung

1) B. M. Hochberg, Physik. Z. d. Sowjetunion 6 (1934) 193.

2) C. Wagner, Z. Elektrochem. 40 (1934) 364.

3) Patent der Materiel Telephonique (Soc. Ann.).

4) J. Palacios, R. Salvia, Anales Españ. Fis. y Quim. 29 (1931) 269.

5) C. Hermann und O. Lohrmann, Z. Kristallogr. (A), Strukturbericht Bd. II, 1937.

des dabei auftretenden Unterschiedes der oberen und unteren Hälfte sei bemerkt, daß an der unteren, der nicht glatten Ebene zugewandten, keine Orientierung stattfindet (hohe Absorption). Dadurch ist aus dem Vergleich der beiden Hälften die Textur im oberen Teil besonders deutlich.

Die Interferenzen (012), (022) und (034) sind gegen den Äquator (200) im Meridian erheblich verstärkt. Unter Beibehaltung der rhombischen Elementarzelle finden wir die gegen die angegebenen etwas veränderten Parameter:  $a = 4,75$ ,  $b = 7,11$  und  $c = 6,87 \text{ \AA}$ . Die Kristallite liegen demnach parallel zur (100)-Ebene.

Wir weisen noch darauf hin, daß infolge  $b \sim c \sim a\sqrt{2}$  eine pseudokubische Struktur nahegelegt wird, die bei den natürlichen Mineralien die Ausbildung eines pseudokubischen Habitus zur Folge hat.

Institut f. phys. Chemie u. Elektrochemie der Techn. Hochschule Karlsruhe.

Eingegangen am 18. März 1940.

---

## Strukturbericht: 24. Titelsammlung.

(16. Dezember 1939 bis 15. April 1940.)

Bearbeitet von P. Niggli (Zürich) und W. Nowacki (Bern)  
unter Mitwirkung von Fachgenossen.

### I. Allgemeiner Teil.

□ bedeutet Ausgabe in Buchform.

#### 1. Allgemeine Strukturlehre und physikalisch-chemische Grundlagen.

S. A. Artsybyshv, Penetration of the ions of metals into transparent crystals of basic halides. Trudy Fizicheskogo Inst. 1 (1938) 5—70 [zit. nach CA. 34 (1940) 9497].

C. Askitopoulos, Bonds of large molecules. Chim. Chronika (Greece) 4 (1939) 167—174 (in Greek) [zit. nach CA. 34 (1940) 105].

M. Avrami, Kinetics of phase change. I. General theory. J. chem. Physics 7 (1939) 1103—1112, 3 Fig.

L. Balamuth, Comment on Born's thermo-dynamic theory of melting. J. chem. Physics 8 (1940) 127—128.

M. Born, Gittertheoretische Behandlung des Schmelzprozesses. C. R. Inst. Sci. Roum. 3 (1939) 405—411 [zit. nach Zbl. Math. 21 (1939) 264].

Sir W. Bragg, Address of the president Sir W. Bragg at the anniversary meeting, 30 November 1939. Proc. Roy. Soc. London [A] 173 (1939) 286—312.

Sir W. Bragg, X-ray analysis and the structure of matter. Nature, London 144 (1939) 961—963.

W. R. Brode, Absorption spectra as applied to molecular identification and

analysis. J. appl. Physics 10 (1939) 751 bis 759, 49 Fig.

F. W. Brown, The binding energy of  $H^2$ . Physic Rev. [2] 56 (1939) 1107 bis 1110.

Debye, Dielektrische Verluste und Molekülstruktur. Naturw. 27 (1939) 816 bis 817 (Vortragsreferat).

A. F. Devonshire, Critical and cooperative phenomena. V. Specific heats of solids and liquids. Proc. Roy. Soc. London [A] 174 (1940) 102—109.

J. D. H. Donnay, Le développement des zones cristallines. Ann. Soc. géol. Belgique 61, B (1938) 260—287.

J. D. H. Donnay, Elementary derivation of the 230 space groups. Amer. Min. 24 (1939) [5]—[6] (Vortragsreferat).

H. Erlenmeyer und H. Ueberwasser, Struktur-chemische Untersuchungen (I). Zur Kenntnis der Ni<sup>++</sup>-spezifischen Gruppe. Helv. chim. Acta 23 (1940) 197—206.

J. Errera, R. Gaspart and H. Sack, Infrared O—H band and association. J. chem. Physics 8 (1940) 63—71, 10 Fig.

R. H. Fowler, Statistical thermodynamics of super lattices. Proc. Roy. Soc. London [A] 173 (1939) S 422.

- R. H. Fowler and E. A. Guggenheim, *Statistical thermodynamics. A version of statistical mechanics for students of physics and chemistry*. Imp. 8 vo. Pp. x + 694. Cambridge Univ. Press 1939. 40 s. net.
- W. Hanle, *Künstliche Radioaktivität und ihre kernphysikalischen Eigenschaften*. 40 Abb., 7 Taf., VIII, 114 S. gr. 8°, 1939, G. Fischer, Jena, RM. 12.—.
- R. N. Howard, *The growth of crystals from a stream of vapour*. Trans. Faraday Soc. 35 (1939) 1401–1413, 8 Fig.
- J. A. Hedvall, *Några resultat angående sambandet mellan struktur och yttaktivitet och deras intresse för fiberbehandling*. Teknisk Tidsk. 1940, H. 2. Kemi 1, 8 S, 18 Fig.
- J. A. Hedvall, *Olika slag av gitterstörningar och deras fysikalisk-kemiska verkningar*. Svensk Kemisk Tidsk. 52 (1940) 30–47, 6 Fig.
- R. Jacquesson, *Modification of crystalline architecture by the action of weak torsion*. Mécanique 23 (1939) 156 to 162 [zit. nach CA. 34 (1940) 12<sup>4</sup>].
- R. Jagitsch, J. A. Hedvall und E. Brazée, *Untersuchungen über die Rolle der Ausbildungsform und Vorbehandlungen bei der Beurteilung der chemischen Aktivität einiger technisch wichtiger Präparate*. I. R. Jagitsch, O. Hahn's Emaniermethode als Hilfsmittel zur Untersuchung des strukturellen Aufbaues und der Umsetzungen fester Stoffe. II. J. A. Hedvall, E. Brazée und R. Jagitsch, *Diskontinuierliche Änderungen des Fehlbauszustands oder der Partikelbeweglichkeit und ihr Einfluß auf die chemische Reaktionsfähigkeit von Kuprosulfid*. Sonderabdruck aus IV A 4. 1939, 3 Fig.
- H. Jensen, *Die stabilen Atomkerne und der derzeitige Stand ihrer Systematik*. Naturw. 27 (1939) 793–803.
- G. H. Klammer, *Fine structure of X-ray absorption edges*. Nederl. Tijdschr. Natuurk. 6 (1939) 225–233, 241–252 [zit. nach CA. 34 (1940) 24<sup>2</sup>].
- W. Kuhn, H. Dührkop und H. Martin, *Anisotropie der Lichtabsorption gelöster Moleküle im elektrischen Feld*. Z. physik. Chem. [B] 45 (1939) 121–155, 9 Fig.
- C. Kurylenko, *Franges au voisinage de la discontinuité K des rayons X*. Thèses Univ. Paris, Jouve et Cie, Éd., 15 Rue Racine, 1939, 75 pp, 35 figs.
- J. Laval, *Étude expérimentale de la diffusion des rayons X par les cristaux*. Bull. Soc. Franç. Min. 62 (1939) 137–253, 55 Fig.
- K. Lonsdale, *Magnetism and the structure of matter*. Nature, London 145 (1939) 57–59.
- J. Mendelssohn und K. Mendelssohn, *Specific heat of a substance showing spontaneous electric polarization*. Nature, London 144 (1939) 595.
- A. C. Menzies und K. Weissenberg, *Tables for elucidating the internuclear vibrations of molecules and crystals*. Proc. Roy. Soc. London [A] 173 (1939) S 429 to S 430.
- P. Mesnage, *La liaison chimique: progrès et état actuel de la théorie*. Rev. Sci. 77 (1939) 628–634, 2 Fig.
- F. R. Moulton, *Recent advances in surface chemistry and chemical physics*. Washington: D. C. Amer. Ass'n for Advanc. of Science, Smithsonian Inst. Bldg. 1939. 133 pp. 4°. \$ 2.50.
- B. Ormont, *Magnitude of the coordination numbers and the chemical formulas of complex compounds*. J. phys. Chem. USSR. 13 (1939) 646–650; Acta physicochim. USSR. 11 (1939) 87–96 (in engl.) [zit. nach CA. 34 (1940) 1524<sup>2</sup>].
- A. L. Patterson, *The diffraction of X-rays by small crystalline particles*. Physic. Rev. [2] 56 (1939) 972–977.
- A. L. Patterson, *The Scherrer formula for X-ray particle size determination*. Physic. Rev. [2] 56 (1939) 978–982.



□ O. K. Rice, Electronic structure and chemical binding. With special reference to inorganic chemistry. 485 pp., 6×9. McGraw-Hill Book Comp., Inc. New York. 1940. \$ 5.00.

R. F. Robey, A rule of coordination valency. J. chem. Education 16 (1939) 514–516 [zit. nach CA. 84 (1940) 916<sup>2</sup>].

G. Rykhlikov and B. Bruns, Investigation of the structure of gel surfaces. I. Heat of wetting of a silicic acid gel. J. phys. Chem. USSR. 13 (1939) 502–507 [zit. nach CA. 84 (1940) 1222<sup>3</sup>].

H. Sauvenier, Eine Näherungslösung der Gleichung von Thomas-Fermi in einem Kristall. Bull. Soc. Roy. Sci. Liège 8 (1939) 313–320 [zit. nach CZ. 111 (1940) I, 338].

J. F. Schairer, The origin of igneous rocks and their mineral constituents. Sci. Monthly 49 (1939) 142–154, 17 Fig.

H. Schlechtweg, Über die Beeinflussung der ferromagnetischen Eigenschaften durch Gitterstörungen. Metallwirtsch. 18 (1939) 900–903.

W. Schottky und E. Spenke, Zur quantitativen Durchführung der Raumladungs- und Randschichttheorie der Kristallgleichrichter. Wiss. Veröff. Siemens-Werke 18 (1939) 3. H., 67 S.

□ W. Seith, Diffusion in Metallen (Platzwechsel-Reaktionen). Berlin: J. Springer. 1939. 151 S. gr. 8 = Reine und angew. Metallkd. in Einzeldarst. 3. Lw. RM. 19.50.

W. H. Shaffer, H. H. Nielson and L. H. Thomas, The rotation-vibration energies of tetrahedrally symmetric pentatomic molecules. II. Physic. Rev. [2] 56 (1939) 1051–1059.

□ J. C. Slater, Introduction to chemical physics. Internat. Ser. in Physics. 521 pp. 6×9. McGraw-Hill Book Comp., Inc., New York. 1939. \$ 5.00.

Ch. W. Stillwell, An introduction to crystal chemistry. Rept. New Engl.

Assoc. Chem. Teachers 41 (1939) 79–83 [zit. nach CA. 84 (1940) 1532<sup>2</sup>].

I. N. Stranski, Über Wachstumserscheinungen an Cd-Einkristallen und deren Bedeutung für die Ermittlung der zwischen den Gitteratomen wirksamen Kräfte. Ber. Dtsch. chem. Ges. [A] 72 (1939) 141–148, 7 Fig.

I. N. Stranski and R. Kaishev, Theory of crystal growth and the formation of crystal nuclei. Uspekhi Fiz. Nauk 21 (1939) 408–463 [zit. nach CA. 84 (1940) 1232<sup>3</sup>].

L. P. Tarasov, Dependence of ferromagnetic anisotropy on the field strength. Physic. Rev. [2] 56 (1939) 1224–1230, 5 Fig.

H. Tertsch, Bemerkungen zur Herleitung der 32 Kristallklassen. Z. Kristallogr. [A] 102 (1940) 209–215, 2 Fig.

A. R. Ubbelohde, Structure and thermal properties associated with some hydrogen bonds in crystals. III. Further examples of the isotope effect. Proc. Roy. Soc. London [A] 173 (1939) 417–427, 2 Fig.

Sheng-Nien Wang, The ellipsoids of polarization of bonds and octets. J. chem. Physics 7 (1939) 1012–1015.

A. H. White and W. S. Bishop, Dielectric evidence of molecular rotation in the crystals of certain non-aromatic compounds. J. Amer. chem. Soc. 62 (1940) 8–16, 13 Fig.

K. Wirtz, Schmelzen als Unordnungserscheinung. Metallwirtsch. 18 (1939) 843–846, 10 Fig.

## 2. Quasikristalline Substanzen.

A. Smekal, Über die Festigkeitseigenschaften von Quarzglas. Z. Physik 114 (1939) 448–454.

## 3. Flüssigkeiten.

C. A. Coulson and G. S. Rushbrooke, On the interpretation of atomic distribution curves for liquids. Physic. Rev. [2] 56 (1939) 1216–1223, 4 Fig.

E. Fischer und G. Klages, Einfluß der quasikristallinen Struktur auf die molekulare Rotation und Relaxation in Dipolflüssigkeiten. *Physik. Z.* 40 (1939) 721–727.

N. S. Gingrich, The diffraction of X-rays by liquid and plastic sulfur. *J. chem. Physics* 8 (1940) 29–32, 3 Fig.

J. O. Hirschfelder, The structure of liquids. *J. chem. Education* 16 (1939) 540–544 [zit. nach *CA.* 34 (1940) 918<sup>9</sup>].

W. Kast und H. A. Stuart, Die molekulare Struktur der Flüssigkeiten im Modellversuch. *Physik. Z.* 40 (1939) 714 bis 718, 2 Fig.

W. Kast und H. A. Stuart, Die molekulare Struktur der Flüssigkeiten im Modellversuch. *Angew. Chem.* 53 (1940) 12–13.

J. Malsch, Berichtigung zur Diskussion im Rahmen des Vortrages 8 über: Die quasikristalline Struktur von Flüssigkeiten (P. Debye) der Diskussionstagung der Deutschen Bunsen-Ges. *Z. Elektrochem.* 45 (1939) 813–815.

L. Simons, Das Röntgeninterferenzdiagramm des Wassers. *Soc. Sci. fenn., Comment. physico-math.* 10 (1939) Nr. 9, 1–26, [zit. nach *CZ.* 110 (1939) II, 4189].

L. Simons, Das Röntgeninterferenzdiagramm von Benzol, Toluol und Xylolgemisch. *Soc. Sci. fenn., Comment. physico-math.* 10 (1939) Nr. 40, 1–41 [zit. nach *CZ.* 110 (1939) II, 3970].

#### 4. Apparate und Methodik.

W. Borchert und K. Fischbeck, Hochtemperaturkammer für Debye-Scherrer-Aufnahmen. *Z. Physik* 114 (1939) 515–518, 2 Fig.

M. A. Peacock, X-rays in mineralogy: design of a serviceable apparatus. *Univ. Toronto Studies, Geol. Ser.* Nr. 42 (1939) 79–93, 3 Fig.

G. V. Raynor und W. Hume-Rothery, A technique for the X-ray powder photography of reactive metals and alloys, with special reference to the lattice

spacing of magnesium at high temperature. *J. Inst. Metals* 65 (1939) Adv. copy, 477–485, 2 Fig.

A. Trost, Technische Zählrohrgeräte für Grob- und Feinstruktur-Untersuchungen. *Metallwirtsch.* 18 (1939) 687–689, 4 Fig.

#### 5. Beugung von Materiestrahlen.

A. Ackermann, Die mikroskopischen Formen des Eisenrostes. *Kolloid-Z.* 90 (1940) 26–28, 4 Fig. — *Elektronenbilder.*

A. I. Alichanov, A. I. Alichanian und M. S. Kozodaew, Scattering of fast electrons through large angles. *C. R. (Doklady) Acad. Sci. URSS. [N. S.]* 24 (1939) 525–527, 2 Fig.

G. Aminoff und B. Broomé, Användning av elektronstrålning vid studiet av kristaller. *Svenska Fysikersamfundets publikation Kosmos* 16 (1938) 167–198, 23 Fig. [zit. nach *Min. Abstr.* 7 (1939) 382].

E. Brüche und E. Haagen, Ein neues, einfaches Übermikroskop und seine Anwendung in der Bakteriologie. *Naturw.* 27 (1939) 809–811, 8 Fig.

C. Degard, Bestimmung der Molekularstruktur des Acetons mittels Elektronenbeugung am Acetondampf. *Bull. Soc. Roy. Sci. Liège* 8 (1939) 117–121 [zit. nach *CZ.* 110 (1939) II, 3556].

I. Iitaka, Sh. Yamaguchi, Electron diffraction examination of oxide films on light metals. *Nature, London* 144 (1939) 1090–1091, 1 Fig.

J. E. LuValle und V. Schomaker, The molecular structures of glyoxal and dimethylglyoxal by the electron diffraction method. *J. Amer. chem. Soc.* 61 (1939) 3520–3525, 3 Fig.

H. Mahl, Über das elektrostatische Elektronenmikroskop hoher Auflösung. *Z. techn. Physik* 20 (1939) 316–317, 7 Fig.

L. B. Miller, Elektronenbeugungsuntersuchungen. *Rock Prod.* 42 (1939) 41–42 [zit. nach *CZ.* 110 (1939) II, 4187].

T. Mishima und Sh. Oketani, Untersuchung über die Struktur des Schwefels mit Hilfe von Kathodenstrahlen. *J. Iron Steel Inst. Japan* 25 (1939) 206–244 [jap., frz. Zus., zit. nach CZ. 110 (1939), II, 3533].

O. E. Radczewski, H. O. Müller und W. Eitel, Übermikroskopische Untersuchung der Hydratation des Kalkes. *Zement* 28 (1939) 693–697, 11 Fig.

D. P. Stevenson and H. Russell, jr., The molecular structures of sulfuryl fluoride and thiophosphoryl fluoride. *J. Amer. chem. Soc.* 61 (1939) 3264 bis 3268, 3 Fig. — *Abstände, Winkel.*

F. Trendelenburg, Bemerkung zu der Veröffentlichung von Herrn P. De-

bye: Das Sektorverfahren bei der Aufnahme von Elektroneninterferenzen. *Physik. Z.* 40 (1939) 727–728.

J. J. Trillat, Démonstration optique de la diffraction des électrons. *J. Physique Radium* [7] 10 (1939) 465–469, 7 Fig.

P. R. Ward, Elektronenbeugung. *Sheet Metal Ind.* 13 (1939) 548 [zit. nach CZ. 111 (1940) I, 338].

P. R. Ward, Elektronenbeugung und Oberflächenstruktur. *Light Metals, London* 2 (1939) 351–354, 371–374 [zit. nach CZ. 111 (1940) I, 338.]

H. J. Yearian, A study of the diffraction of protons of medium energy by vapor molecules. *J. chem. Physics* 8 (1940) 24–28, 2 Fig.

## II. Spezieller Teil.

### 1. Elemente. Legierungen.

W. O. Alexander, Copper-rich nickel-aluminium-copper alloys. Part III. — Effect of heat-treatment on microstructure. *J. Inst. Metals* 65 (1939) Adv. copy, 499–512, 22 Fig.

A. G. H. Andersen, The  $\alpha$  solubility limit and the first intermediary phase in the copper-silicon-system. *Trans. Am. Inst. Mining Met. Engrs., Inst. Metals Div., Tech. Pub. No. 1126* (1939) 47 pp. [zit. nach CA. 34 (1940) 932\*].

W. Archarow und S. Nemnonow, Über die Natur der Härte von elektrolytisch abgeschiedenem Chrom. *Techn. Physics USSR.* 5 (1938) 651–665 [zit. nach CZ. 111 (1940) I, 984].

A. T. Ashcheulov, Structure and physical properties of thin metallic layers. *Uspekhi Fiz. Nauk* 20 (1938) 484 bis 512 [zit. nach CA. 34 (1940) 1220\*].

H. E. Blayden, H. L. Riley und A. Taylor, Crystallite growth during carbonization. *J. Amer. chem. Soc.* 42 (1940) 180–186, 5 Fig. — *Gitterkonstantenbestimmungen.*

B. Böhm und W. Klemm, Zur Kenntnis des Verhaltens der Alkalimetalle zu-

einander. *Z. anorg. allg. Chem.* 243 (1939) 69–85, 16 Fig. — *Pulverdiagramme.*

P. W. Bridgman, Über die Natur der Metalle in Zusammenhang mit der Untersuchung ihrer Eigenschaften bei hohen Drucken. *Metals Technol.* 5 (1939) Nr. 3, *Techn. Publ. Nr. 922*, 22 S.; *Trans. Amer. Inst. Min. metallurg. Engr.* 128 (1939) 15–36 [zit. nach CZ. 110 (1939) II, 3534].

M. Cook and T. Ll. Richards, The structural changes in copper effected by cold rolling and annealing. *J. Inst. Metals* 66 (1940) 1–15, 32 Fig. — *Laue- und Rückstrahlaufnahmen.*

J. W. Cuthbertson, The structure of heavy electrodeposits of copper and nickel. *Trans. Electrochem. Soc.* 77 (1940) 49 pp. (preprint) [zit. nach CA. 34 (1940) 31<sup>1</sup>].

F. H. Ellinger und W. P. Sykes, The nickel-tungsten system. *Amer. Soc. Metals, Preprint* 31, Oct. 1939, 24 pp. [zit. nach MA. 10 (1939) MA 727].

H. E. Farnsworth, R. P. Winch, Work function of different faces of silver single crystals. *Physic. Rev.* [2] 56 (1939) 4067.



N. S. Gingrich, The diffraction of X-rays by liquid and plastic sulfur. J. chem. Physics 8 (1940) 29–32, 3 Fig.

C. Gorla, Über die Faserstruktur in Drähten von Alkalimetallen. Kolloid Z. 89 (1939) 325–328, 3 Fig. — *Faserdiagramme*.

G. Grube, O. Kubaschewski und K. Zwissler, Über die Gewinnung von festen Niob-Nickel-Legierungen durch Reduktion von Niobpentoxid bei Gegenwart von Nickel. Z. Elektrochem. 45 (1939) 881–884, 3 Fig. — *Gitterkonstanten*.

A. Harasima, On the change in electrical resistance of alkalimetals on melting. Proc. phys.-math. Soc. Japan. [3] 21 (1939) 679–686.

□ Wm. Hume-Rothery, Structure of metals and alloys. 2nd ed. New York: Chem. Pub. Co, Inc. 120 pp. \$ 1.75 [zit. nach CA. 34 (1940) 1605<sup>3</sup>].

W. Hume-Rothery and G. V. Raynor, The equilibrium and lattice-spacing relations in the system magnesium–cadmium. Proc. Roy. Soc. London [A] 174 (1940) S2–S3.

I. Iitaka, Sh. Yamaguchi, Electron diffraction examination of oxide films on light metals. Nature, London 144 (1939) 1090–1091, 1 Fig.

R. Jaquesson, Modification of crystalline architecture by the action of weak torsion. Mécanique 28 (1939) 156 bis 162 [zit. nach CA. 34 (1940) 12<sup>4</sup>].

R. Kimura, On the elastic moduli of ferromagnetic materials. Part I. Dynamical measurements of the elastic moduli of iron crystals. Proc. phys.-math. Soc. Japan [3] 21 (1939) 686–706, 5 Fig.

K. S. Krishnan, Landau diamagnetism and the Fermi-Dirac energy distribution of the metallic electrons in graphite. Nature, London 145 (1939) 31–32, 1 Fig.

H. Lipson and A. Taylor, Defect lattices in some ternary alloys. Proc. Roy. Soc. London [A] 178 (1939) 232–237, 2 Fig.

G. Masing, Rekristallisationserscheinungen. Schweizer Archiv 6 (1940) 11 bis 20, 12 Fig. — *Pulverdiagramme*.

R. L. Mayo and H. R. Robinson, Auger and secondary X-ray electrons from gold. Proc. Roy. Soc. London [A] 178 (1939) 192–200.

G. Menzer, Durch Schleifen erzeugte Kristallorientierung an der Oberfläche von Messing. Angew. Chem. 52 (1939) 717 (Vortragsreferat).

T. Mishima und Sh. Oketani, Untersuchung über die Struktur des Schwefels mit Hilfe von Kathodenstrahlen. J. Iron Steel Inst. Japan 25 (1939) 206–211 [jap., frz. Zus., zit. nach CZ. 110 (1939) II, 3533].

E. W. Müller, Zur Deutung der Richtungsabhängigkeit der Feldemission als Erscheinung von Bragg'schen Interferenzen im Metallgitter. Naturw. 27 (1939) 820–821, 1 Fig.

A. L. Norbury, On the nature of certain intermetallic lattices. J. Inst. Metals 65 (1939) Adv. copy, 611–634, 7 Fig.

L. Northcott, The influence of alloying elements on the crystallization of copper. Part II. — Large additions and the part played by the constitution. J. Inst. Metals 65 (1939) Adv. copy, 579–610, 28 Fig.

H. Nowotny und H. Wesenberg, Untersuchungen im System Aluminium–Strontium. Z. Metallkd. 31 (1939) 362 bis 363. — *Vollst. Bestg. von  $Al_4Sr$  ( $\equiv Al_4Ba$ ); Gitterkonstanten von  $AlSr$* .

H. Nowotny und A. Winkels, Zur Überstruktur von  $\beta$ -Messing. Z. Physik 114 (1939) 455–458.

E. A. Owen and B. D. Burns, X-ray study of some meteoric irons. Phil. Mag. [7] 28 (1939) 497–519, 1 Fig.

M. R. Pickus und C. H. Mathewson, Plastische Deformation und darauffolgende Rekristallisation von Einkristallen aus  $\alpha$ -Messing. Metals Technol. 5. Nr. 8. Techn. Publ. Nr. 989, 21 S. Trans. Amer.



Inst. min. metallurg. Engr. **133** (1938) 164—184 [zit. nach CZ. **110** (1939) II, 3379].

C. B. Post, R. E. Lake und W. R. Ham, Der Einfluß von  $H_2$  bei der Umwandlung des Eisens vom raumzentrierten zum flächenzentrierten Gitter. Trans. Amer. Soc. Metals **27** (1939) 530—537 [zit. nach CZ. **110** (1939) II, 3673].

G. V. Raynor and W. Hume-Rothery, A technique for the X-ray powder photography of reactive metals and alloys, with special reference to the lattice spacing of magnesium at high temperature. J. Inst. Metals **65** (1939) Adv. copy, 477—485, 2 Fig.

W. Rüdorff, Kristallstruktur der Säureverbindungen des Graphits. Z. physik. Chem. [B] **45** (1939) 42—68, 10 Fig.

G. E. R. Schulze, Zur Kristallchemie der intermetallischen  $AB_2$ -Verbindungen (Laves-Phasen). Z. Elektrochem. **45** (1939) 849—865, 5 Fig.

R. Schwarz, Die Chemie des Siliziums. Angew. Chem. **53** (1940) 6—11.

S. Sekito and T. Inoue, X-ray examination of light alloy castings. J. Metals (Japan) **9** (1939) 559—561 [zit. nach CA. **34** (1940) 357<sup>1</sup>].

G. Shinoda, Röntgenographische Untersuchungen über Anlassen und Diffusion in Aluminiumlegierungen. J. Iron. Steel Inst. Japan **25** (1939) 100—105 [jap., engl. Zus.; zit. nach CZ. **110** (1939) II, 3941].

I. N. Stranski, Über Wachstumserscheinungen an  $Cd$ -Einkristallen und deren Bedeutung für die Ermittlung der zwischen den Gitteratomen wirkenden Kräfte. Ber. Dtsch. chem. Ges. [A] **27** (1939) 141—148, 7 Fig.

L. P. Tarasov, Ferromagnetic anisotropy of iron and iron-rich silicon alloys. Physic. Rev. [2] **56** (1939) 1234—1240, 5 Fig.

L. P. Tarasov, Ferromagnetic anisotropy of low nickel alloys of iron. Physic. Rev. [2] **56** (1940) 1245—1246, 1 Fig.

V. V. Tarasov and B. P. Bering, Theory of metallic state. J. phys. Chem. USSR. **13** (1939) 124—132 [zit. nach CA. **34** (1940) 317<sup>2</sup>].

H. J. Wallbaum, Über das Vanadiumsilizid  $V_2Si$ . Z. Metallkd. **31** (1939) 362. — Vollst. Bestg. ( $\beta$ -W-Typ).

Th. C. Wilson, The beta'-beta transformation in lithium-lead alloys. J. chem. Physics **8** (1940) 13—19, 4 Fig.

J. Young, Crystallographic studies of meteoric iron. Phil. Trans. Roy. Soc. London [A] **233** (1939) 393—421, 18 Fig. — Laueaufnahmen.

## 2. Hydride. Boride. Karbide. Silizide. Nitride. Arsenide. Antimonide. Wismutide.

G. Stenvinkel, Über Molekülbildung im Zweierstoß. I. Aluminiumhydride. Z. Physik **114** (1939) 602—619, 8 Fig.

W. Teichert und W. Klemm, Zur Kenntnis der Hydrosulfide und Hydroselenide der Alkalimetalle. Z. anorg. allg. Chem. **243** (1939) 86—98. — *Rho.-def. NaCl-Typ von NaSH, KSH, RbSH, NaSeH, KSeH, RbSeH (Zimmertemp.), NaCl-Typ bei höh. Temp.; CsCl-Typ von CsSH und CsSeH.*

## 3. Oxyde. Hydroxyde.

G. Brauer, Über die Oxyde des Niobs. Naturwiss. **28** (1940) 30.

P. D. Dankov and N. A. Shishakov, Surface structure of passive iron. C. R. Acad. Sci. USSR. **24** (1939) 553—559 (in engl.) [zit. nach CA. **34** (1940) 1539<sup>3</sup>].

J. D. H. Donnay, Crystal morphology of zircon and rutile. Mém. Soc. russe Minér. [2] **67** (1938) 34—46.

□ N. E. Dorsey, Properties of ordinary water-substance in all its phases: water vapor, water and all the ices. 710 pp., 289 tabl., illustr. \$ 15.00; Reinhold Publ. Corp. New York, 1940.

R. Fricke und F. Blaschke, Zur Oberflächenenergie des  $CdO$  und Bildungswärme des  $Cd(OH)_2$ . Z. Elektro-

chem. 46 (1940) 46–49. — *Teilchengrößenbestimmung.*

R. Fricke und H. Wiedmann, Zur Charakterisierung des Überganges von amorphem Eisen III oxydhydrat in  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  durch Sorptions- und katalytische Messungen. Kolloid. Z. 89 (1939) 178–184, 4 Fig.

O. Glemser, Zur Bindung des Wassers in Mangandioxyd-, Titandioxyd- und Thoriumdioxydhydraten. Z. Elektrochem. 45 (1939) 821–829, 10 Fig.

H. Götte, Das Verhalten des Eisen (III) hydroxyds, untersucht nach der Emaniermethode. II. Mitteilung. Über den Einfluß geringer Mengen Kieselsäure. Z. physik. Chem. [B] 45 (1940) 216–228, 8 Fig. — *Pulverdiagramme.*

G. Grube, O. Kubaschewski und K. Zwiauer, Die Reduktion des Niobpentoxyds mit Wasserstoff. Z. Elektrochem. 45 (1939) 885–888, 2 Fig. — *Pulverdiagramme von Nb-Oxyden.*

P. G. Herold, Mineralogical investigation of chrome-tin pinks as ceramic stains. School Mines Met., Univ. Missouri, Bull., Tech. Ser. 13 (1939) Nr. 2, 18 pp. [zit. nach CA. 34 (1940) 600<sup>3</sup>].

P. G. Herold and C. M. Dodd, Thermal dissociation of diaspore clay. J. Amer. ceram. Soc. 22 (1939) 388–391, 3 Fig. — *Pulverdiagramme.*

G. F. Hüttig und K. Kosterhorn, Der Übergang von Anatas in Rutil und seine Beeinflussung durch die Anwesenheit von Chlorwasserstoffgas. Kolloid. Z. 89 (1939) 202–208, 4 Fig.

I. Iitaka, Sh. Yamaguchi, Electron diffraction examination of oxide films on light metals. Nature, London 144 (1939) 4090–4091, 1 Fig.

V. N. Kondrat'ev, Free hydroxyl. Uspekhi Khim. 8 (1939) 195–240 [zit. nach CA. 34 (1940) 1216<sup>7</sup>].

R. Pepinsky, Crystal structure of lithium hydroxide monohydrate. Z. Kristallogr. [A] 102 (1939) 119–131, 4 Fig. — *Vollständige Bestimmung.*

C. V. Raman, T. M. K. Nedungadi, The  $\alpha$ - $\beta$  transformation of quartz. Nature, London 145 (1940) 147, 1 Fig.

P. Ramdohr, Wichtige neue Beobachtungen an Magnetit, Hämatit, Ilmenit und Rutil. Abh. Preuß. Akad. Wiss. math.-nat. Kl. 1939, Nr. 14, 14 S. 13 Fig.

H. Schütza, Oberflächenoxyde auf Edelmetallen. Umschau 43 (1939) 1061 bis 1062.

H. Seifert, Über die Orientierung von Oxydationsschichten auf Zinkblendekristallen. Z. Kristallogr. [A] 102 (1940) 183–192, 7 Fig. — *Theor. Diskussion.*

L. Simons, Das Röntgeninterferenzdiagramm des Wassers. Soc. Sci. fenn. Comment. physico-math. 10 (1939) Nr. 9, 1–26 [zit. nach CZ. 110 (1939) II, 4189].

M. v. Stackelberg und E. Rottenbach, Dichte und Struktur des Zirkons III. Die Natur der Lamellenzirkone. Z. Kristallogr. [A] 102 (1940) 173–182, 4 Fig. — IV. Die Ursache der Isotropisierung des Zirkons. ib. 207–208.

W. Teichert und W. Klemm, Das Gitter der Hochtemperaturform von Kaliumhydroxyd. Z. anorg. allg. Chem. 243 (1939) 138–144. — *NaCl-Typ der Hochmodifikation.*

N. A. Toropow und N. A. Shishacow, Das binäre System Natriumferrit-Natriumaluminat. Acta physicochim. URSS. 11 (1939) 277–286 [zit. nach CZ. 111 (1940) I, 994].

N. A. Toropov and M. M. Stukalova, Interchange of bases in crystals of beta-alumina. C. R. (Doklady) Acad. Sci. URSS. [N. S.] 24 (1939) 459–461.

#### 4. Sulfide. Sulfosalze. Selenide. Telluride.

H. Berman and C. W. Wolfe, Crystallography of aramayoite. Min. Mag. 25 (1939) 466–473, 4 Fig. — *Gitterkonstanten von Ag (Sb, Bi)S<sub>2</sub>.*

H. Berman and C. W. Wolfe, Crystallography of aramayoite. Amer. Min. 25 (1940) 153 (Vortragsreferat). — *Gitterkonst.*

L. G. Berry, Structural crystallography and composition of jamesonite. Amer. Min. 24 (1939) [3] (Vortragsreferat). — *Gitterkonstanten, Raumgruppe.*

L. G. Berry, Studies of mineral sulpho-salts: I-Cosalite from Canada and Sweden. Univ. Toronto Studies, Geol. Ser. No. 42 (1939) 23–31, 8 Fig. — *Gitterkonstanten und Raumgruppe von (Pb, Cu)<sub>2</sub>Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>.*

N. W. Buerger, An X-ray investigation of the solid phases of the system  $\text{Cu}_2\text{S} - \text{CuS}$ . Amer. Min. 24 (1939) [4] (Vortragsreferat).

C. Frondel, Redefinition of tellurobismuthite. Amer. Min. 24 (1939) [7] (Vortragsreferat). — *Gitterkonstanten von Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>.*

J.-E. Hiller, Über den Falkmanit. Z. Kristallogr. [A] 102 (1939) 138–142. — *Gitterkonstanten von Pb<sub>3</sub>Sb<sub>2</sub>S<sub>6</sub>.*

J.-E. Hiller und W. Hofmann, Nachtrag zu der Arbeit von J.-E. Hiller: »Röntgenographische Bestimmungsmethoden und Untersuchung der Bleispießglanze«. Z. Kristallogr. [A] 102 (1939) 143–144.

W. Hofmann, Die Struktur von Miargyrit  $\text{AgSbS}_2$ . Naturw. 27 (1939) 813 (Referat).

A. F. Kapustinskii und I. A. Korshunov, Heat of formation of magnesium sulfide. J. phys. Chem. USSR. 18 (1939) 276–277 [zit. nach CA. 84 (1940) 3467]. — Heat of formation of manganese sulfide. ib. 278–280.

F. A. Kröger, Solid solutions in the ternary system  $\text{ZnS} - \text{CdS} - \text{MnS}$ . Z. Kristallogr. [A] 102 (1939) 132–135, 1 Fig.

F. A. Kröger, Note on the wurtzite-sphalerite transition of zincsulfide. Z. Kristallogr. [A] 102 (1939) 136–137.

F. A. Kröger, Luminescence and absorption of zincsulfide, cadmiumsulfide and their solid solutions. Physica 7 (1940) 1–12.

F. A. Kröger, Luminescence and absorption of solid solutions in the ternary

system  $\text{ZnS} - \text{CdS} - \text{MnS}$ . Physica 7 (1940) 92–100.

M. A. Peacock, Rammelsbergite and paramrammelsbergite, distinct orthorhombic forms of  $\text{NiAs}_2$ . Amer. Min. 24 (1939) [10]–[11] (Vortragsreferat). — *Gitterkonstanten, Raumgruppe.*

M. A. Peacock and C. E. Michener, On rammelsbergite from Ontario. Univ. Toronto Studies, Geol. Ser. Nr. 42 (1939) 95–112, 8 Fig. — *Gitterkonstanten und Raumgruppe von Ni<sub>2</sub>As<sub>10</sub>.*

Ramdohr, Über Schapbachit, Matildit und den Silber- und Wismutgehalt mancher Bleiglanze. Naturw. 20 (1939) 813 (Referat).

L. S. Ramsdell, The crystal system and unit cell of acanthite,  $\text{Ag}_2\text{S}$ . Amer. Min. 24 (1939) [11] (Vortragsreferat).

H. Seifert, Über die Orientierung von Oxydationsschichten auf Zinkblendekristallen. Z. Kristallogr. [A] 102 (1940) 183–192, 7 Fig. — *Theor. Diskussion.*

G. Tunell, The relationship between the crystal structures of the gold-silver telluride minerals, sylvanite, krennerite, and calaverite. Amer. Min. 24 (1939) [14] (Vortragsreferat).

Y. Uehara, Studies on luminescent materials. Part 1. Theory of zinc sulphide-copper crystal phosphor. Bull. chem. Soc. Japan 14 (1939) 539–546, 4 Fig.

R. Vogel, Berichtigung zur Arbeit »Über den Einfluß verschiedener Elemente auf das System Eisen-Schwefeleisen«. Naturw. 27 (1939) 824.

## 5. Halogenide.

R. W. Asmussen, Über Nitrosylchlorid und seine Verbindungen mit anorganischen Chloriden. Magnetochemische Untersuchungen. 3. Z. anorg. allg. Chem. 248 (1939) 127–137.

H. Haberlandt, Spektralanalytische Untersuchungen und Lumineszenzbeobachtungen an Fluoriten und Apatiten. Sitz. Akad. Wiss. Wien, math.-nat. Kl.,



Abt. IIa, 147 (1938) 137—150. — *Gitterkonstante eines Fluorits*.

E. W. Kellermann, Theory of the vibrations of the sodium chloride lattice. Proc. Roy. Soc. London [A] 178 (1939) S 123.

H. M. Powell, D. Clark, Crystal structure of phosphorus pentachloride. Nature, London 145 (1940) 149. — *Gitterkonstanten, Raumgruppe, Strukturvorschlag*.

F. Seitz, Lattice defects in silver halide crystals. Physic. Rev. [2] 56 (1939) 1063—1064.

C. P. Smyth, A. J. Grossmann and S. R. Ginsburg, The dipole moments and structures of chlorine compounds of germanium, chromium, selenium and tellurium. J. Amer. chem. Soc. 62 (1940) 192—195.

D. P. Stevenson and H. Russell, jr., The molecular structures of sulfonyl fluoride and thiophosphoryl fluoride. J. Amer. chem. Soc. 61 (1939) 3264 bis 3268, 3 Fig. — *Abstände, Winkel*.

S. R. Tibbs, Electron energy levels in NaCl. Trans. Faraday Soc. 35 (1939) 1471—1484, 9 Fig.

6. Borate.

7. Karbonate.

8. Nitrate.

W. Feitknecht, Zur Chemie und Morphologie der basischen Salze zweiwertiger Metalle. IX. Über basische Nickelnitrate, exp. bearb. von A. Collet. Helv. chim. Acta 23 (1940) 180—197, 3 Fig. — *Gitterkonstanten (III-C6-Typ)*.

9. Phosphate.

G. Hägele und F. Machatschki, Röntgenographische Untersuchungen an  $MgHPO_4 \cdot 7H_2O$  (Phosphorresslerit). Zentralbl. Min. etc. [A] 1939, 297—300. — *Gitterkonstanten, Raumgruppe*.

10. Arsenate. Antimonate. Wismutate.

11. Chromate.

A. L. Parsons, Magnesiochromite from Caribon Pit, Coleraine Township, Quebec.

Univ. Toronto Studies, Geol. Ser. Nr. 42 (1939) 75—78. — *Gitterkonstanten*.

12. Molybdate. Welframate.

13. Sulfate. Sulfite. Thionate.

C. Lauro, Brochantite della miniera di «Sa Duchessa» (Sardagna). Periodico Min. 10 (1939) 327—344, 5 Fig. — *Gitterkonstanten*.

14. Selenate. Tellurate.

15. Manganate. Rhenate.

K. Sasvári, Die Kristallstruktur des Silberpermanganats  $AgMnO_4$ . Mat. Term.-tud. Értesítő, Budapest 56 (1937) 493 bis 504, 1 Fig. [ungar., deutsch. Zus.; zit. nach Min. Abstr. 7 (1939) 394].

K. Sasvári, Fourier-Analyse der Struktur des Silberpermanganats. Mat. Term.-tud. Értesítő, Budapest 56 (1937) 988—998, 2 Fig. [ungar., deutsch. Zus.; zit. nach Min. Abstr. 7 (1939) 394].

16. Chlorate.

17. Bromate. Jodate.

18. Osmiamate. Platinat.

19. Aluminate. Silikate. Titanate. Germanate. Zirkonate.

W. F. Bradley, The structural scheme of attapulgite. Amer. Min. 24 (1939) [3]—[4] (Vortragsreferat).

S. H. Chao and W. H. Taylor, The lamellar structure of potash-soda feldspars. Proc. Roy. Soc. London [A] 174 (1940) 57—72, 3 Fig.

C. Frondel, Oriented inclusions of staurolite, zircon and garnet in muscovite. Skating crystals and their significance. Amer. Min. 25 (1940) 69—87, 17 Fig. — *Debyeogramme*.

A. F. Hallimond, On the relation of chamosite and daphnite to the chlorite group. With chemical analyses by C. O. Harvey and X-ray measurements by F. A. Bannister. Min. Mag. 25 (1939) 441—465, 2 Fig., 2 Taf. — *Pulverdiagramme*.



St. V. Hendricks, Polymorphism of the micas, with optical measurements by M. E. Jefferson, Amer. Min. 24 (1939) 729–771, 9 Fig. — *Strukturelle Beschreibung von 7 Modifikationen.*

H. Hofmann und Jo. Endell, Die Abhängigkeit des Kationenaustausches und der Quellung bei Montmorillonit von der Vorerhitzung (Auszug). Angew. Chem. 52 (1939) 708–709, 1 Fig.

K. Jasmund, Über den Mineralbestand einiger Kaoline unter besonderer Berücksichtigung der kolloiden Größenordnungen. Chemie Erde 12 (1939) 508 bis 535, 14 Fig. — *Debyeogramme.*

H. Pallmann, Über starre und elastische Umtauschkörper. Bodenkundl. Forschungen Bd. VI, 1, 1938, 21–48, 13 Fig.

O. E. Radczewski, H. O. Müller, W. Eitel, Zur Hydratation des Trikalziumsilikats. Naturw. 27 (1939) 807, 3 Fig.

M. v. Stackelberg und E. Rottenbach, Dichte und Struktur des Zirkons. III. Die Natur der Lamellenzirkone. Z. Kristallogr. [A] 102 (1940) 173–182, 4 Fig. — IV. Die Ursache der Isotropisierung des Zirkons. ib. 207–208.

G. Switzer, Granite pegmatites of the Mt. Antero Region, Colorado. Amer. Min. 24 (1939) 791–809, 9 Fig. — *Gitterkonstanten und Raumgruppe des Phenakits.*

N. A. Toropow und N. A. Shishacow, Das binäre System Natriumferrit-Natriumaluminat. Acta physicochim. URSS. 11 (1939) 277–286 [zit. nach CZ. 111 (1940) I, 994].

E. Zintl und H. Leverkus, Gleichgewichtsmessungen an Natriumsilikaten. Z. anorg. allg. Chem. 243 (1939) 1–13, 5 Fig. — *Pulverdiagramme.*

## 20. Vanadate. Niobate. Tantalate. Verbindungen seltener Erden. Uranate.

K. H. Hellwege und A. Roever, Kombinationsfrequenzen im Elektronen-Schwingungsspektrum der seltenen Erd-

salze. Z. Physik 114 (1939) 564–570, 2 Fig.

E. D. Taylor, The morphology of columbite crystals. Amer. Min. 25 (1940) 123–138, 1 Fig. — *Morph. und strukt. Raumgruppenbestimmung.*

## 21. Komplexverbindungen.

## 22. Organische Verbindungen.

O. Ballaus und J. Wagner, Studien zum Raman-Effekt. Mitteilung 109: Pentaerythrit und verwandte Molekülformen. Z. physik. Chem. [B] 45 (1939) 165–174, 2 Fig.

W. F. Busse, Einfluß der Vulkanisierung auf die Struktur von Kautschuk. India Rubber J. 98 (1939) 279 [zit. nach CZ. 110 (1939) II, 3756].

A. M. Buswell, J. R. Downing and W. H. Rodebush, Infrared absorption studies. IX. Bonding of hydrogen in nitrogen compounds. J. Amer. chem. Soc. 61 (1939) 3252–3256, 10 Fig.

S. L. Chorghade, The crystal structure of bromanil,  $C_6Br_4O_2$ . Z. Kristallogr. [A] 102 (1939) 112–118. — *Gitterkonstanten, Raumgruppe.*

G. L. Clark, X-ray structure of vulcanized rubber. Ind. Eng. Chemistry, Ind. Edit. 31 (1939) 1397–1401, 1 Fig.

C. J. B. Clews, Die Struktur des Kautschuks. Proc. Rubber Technol. Conf. 1938, 955–960; Rubber Chem. Technol. 12 (1939) 119–123 [zit. nach CZ. 111 (1940) I, 1279].

D. Crowfoot, D. Riley, X-ray measurements on wet insulin crystals. Nature, London 144 (1939) 1011–1012, 2 Fig.

C. Degard, Bestimmung der Molekularstruktur des Acetons mittels Elektronenbeugung am Acetondampf. Bull. Soc. Roy. Sci. Liège 8 (1939) 117–121 [zit. nach CZ. 118 (1939) II, 3556].

G. Elsen, Modern quantum mechanics and the benzene problem. IV. Chem. Weekblad 36 (1939) 763–773 [zit. nach CA. 34 (1940) 935\*].

R. Fonteyne, Infra-red and Raman spectra of polyatomic molecules. XI. Dimethylsulfide  $(CH_3)_2S$ . J. chem. Physics 8 (1940) 60—62.

Ch. S. Gibson, Note on the constitution of cyano derivatives of gold. Proc. Roy. Soc. London [A] 173 (1939) 160 bis 161.

J. A. A. Ketelaar and T. A. de Vries, The crystal structure of tetraphosphonitrile chloride,  $P_4N_4Cl_6$ . Rec. Trav. chim. Pays-Bas 58 (1939) 1081 bis 1099, 5 Fig. — *Vollst. Bestimmung*.

O. Kratky, The network structure of cellulose. Silk and Rayon 13 (1939) 571 bis 572, 634, 638 [zit. nach CA. 34 (1940) 259<sup>a</sup>].

J. W. Linnett, The calculation of force constants in some methyl compounds. J. chem. Physics 8 (1940) 91—98.

K. Lonsdale and H. Smith, Crystal structure of cyclohexane at  $-180^\circ C$ . Phil. Mag. [7] 28 (1939) 614—616. — *Gitterkonstante, Raumgruppe*.

J. E. LuValle and V. Schomaker, The molecular structures of glyoxal and dimethylglyoxal by the electron diffraction method. J. Amer. chem. Soc. 61 (1939) 3520—3525, 3 Fig.

R. L. McFarlan and J. W. Reddie, An X-ray study of acetylsalicylic acid when incorporated in certain sugars. J. appl. Physics 11 (1940) 80—82.

G. P. Mikhailov and D. V. Tishchenko, The stability of the valency angles of the carbon tetrahedron. Dipole moments of stereoisomeric 2,3-dichloro-2-butenes. J. Gen. Chem. USSR. 9 (1939) 782—787 [zit. nach CA. 34 (1940) 297<sup>a</sup>].

L. C. Misch, A. J. A. van der Wyk, The lattice of rubber. J. chem. Physics 8 (1940) 127, 1 Fig.

A. Müller, The torsional flexibility of aliphatic chain molecules. Proc. Roy. Soc. London [A] 174 (1940) 137—144.

T. Ohasi, The unit cell and space-group of  $\beta$ -octamethylcellobiose and

$\beta$ -hendecamethylcellotriose. Bull. chem. Soc. Japan 14 (1939) 517—520, 2 Fig.

R. F. Philips and H. M. Powell, The crystal structure of di-*n*-propylmonocyanogold. Proc. Roy. Soc. London [A] 173 (1939) 147—159, 7 Fig. — *Vollständige Bestimmung*.

E. Plötze und H. Person, Die Kristallorientierung in Faserzellulosen. Z. physik. Chem. [B] 45 (1940) 193—200, 7 Fig. — *Debyeogramme*.

V. Sihvonen, Reaction mechanism of the combustion of carbon from the standpoint of the carbonyl-group theory. Suomen-Kemistilehti 12 B (1939) 20—23 [in german; zit. nach CA. 34 (1940) 311<sup>a</sup>].

L. Simons, Das Röntgeninterferenzdiagramm von Benzol, Toluol und Xylolgemisch. Soc. Sci. fenn., Comment. physico-math. 10 (1939) Nr. 10, 1—11 [zit. nach CZ. 110 (1939) II, 3970].

J. Stauff, Die Mizellenarten wässriger Seifenlösungen. Kolloid Z. 89 (1939) 224—233, 5 Fig.

F. Stitt, Infra-red and Raman spectra of polyatomic molecules. X.  $C_2D_4$ ,  $C_2DH_4$ , and  $C_2H_2$ . J. chem. Physics 8 (1940) 56—59, 1 Fig.

A. H. White, B. S. Biggs and S. O. Morgan, Dielectric evidence of molecular rotation in the crystals of certain benzene derivatives. J. Amer. chem. Soc. 62 (1940) 16—25, 13 Fig.

A. H. White and W. S. Bishop, Dielectric evidence of molecular rotation in the crystals of certain non-aromatic compounds. J. Amer. chem. Soc. 62 (1940) 8—16, 13 Fig.

E. H. Wiebenga, The crystal structure of diphenyldiacetylene.  $C_6H_5-C \equiv C-C \equiv C-C_6H_5$ . Z. Kristallogr. [A] 102 (1940) 193—206, 5 Fig. — *Vollst. Bestg.*

## 23. Biologisch wichtige Substanzen.

W. T. Astbury und F. O. Bell, Einige neuere Fortschritte in der Röntgenuntersuchung der Proteine und verwandter Strukturen. Cold Spring Harbor Sympos.

quantit. Biol. 6 (1938) 409—421 [zit. nach CZ. 110 (1939) II, 3970].

W. H. Barnes and F. W. Matthews, A note on the diffraction of X-rays by vitrified and by frozen gelatin gels. *Biodynamica* 49 (1939) 1—7 [zit. nach CA. 34 (1940) 15377].

E. Brüche und E. Haagen, Ein neues, einfaches Übermikroskop und seine Anwendung in der Bakteriologie. *Naturw.* 27 (1939) 809—841, 8 Fig.

D. M. Wrinch, Gibt es ein Proteingerüst? Cold Spring Harbor Sympos. quantit. Biol. 6 (1938) 122—139 [zit. nach CZ. 110 (1939) II, 3971].

## 24. Technisches. Materialprüfung.

Ch. W. Barrell, Identifying "Shakespeare". *Sci. American* 96 (1940) 5—8. — *Röntgenbilderdurchleuchtung.*

F. Beck, Röntgenographische Serienprüfung von Lagerschalen. *Agfa Röntgenblätter* 8 (1938) 45—49.

R. Glocker, Bemerkungen zur der Arbeit von C. Schaub: Beitrag zur Theorie der röntgenographischen Einzelspannungsmessung aus Rückstrahlaufnahmen bei feststehendem Film. *Z. techn. Physik* 20 (1939) 354.

H. J. Gough and W. A. Wood, Deformation and fracture of mild steel under cyclic stresses in relation to crystalline structure. *Proc. Inst. Mech. Engrs., London* 141 (1939) 175—185 [zit. nach MA. 10 (1939) MA 724].

S. Herzrücken, I. Dechtjar und A. Heller (Geller), Untersuchung der inneren Spannungen in Feilspänen. I. *J. exp. theor. Physik* 8 (1938) 1359—1364 [russ.; zit. nach CZ. 110 (1939) II, 3378]. — II. ib. 1365—1367.

G. A. Homès, Analyse von Strukturänderungen in Werkstoffen durch Spektroradiographie. *Bull. Soc. roy. belge Ing. Industriels* 1939, 681—704 [zit. nach CZ. 110 (1939) II, 4075].

J. A. Kies und G. W. Quick, Die Wirkung der während der Beanspru-

chungszeit auftretenden Spannungen auf Stoßfestigkeit, Röntgenbild und Mikrostruktur einer 25 S-Aluminiumlegierung. *Nat. Advisory Committee Aeronaut., Rep. Nr. 650* (1939) 1—22 [zit. nach CZ. 110 (1939) II, 4573].

A. Kochanovska und J. Broz, Studium der Körnigkeit von Materialien mit Röntgenstrahlen. *Skoda Mitt.* 1 (1939) 44—50 [zit. nach MA. 10 (1939) MA 726].

H. Koganei und H. Nakamura, Röntgenuntersuchungen über den Einfluß von Fehlern bei lichtbogengeschweißten weichen Stählen auf ihre mechanischen Eigenschaften. *Engr. Japan* 4 (1938) 31 [jap., engl. Zus., zit. nach CZ. 111 (1940) I, 1559].

P. P. Lewtejew, Massenprüfung von Leichtmetallgußstücken mittels Röntgenstrahlen. *Betriebs-Lab.* 7 (1938) 340 bis 343 [zit. nach CZ. 110 (1939) II, 4338]. □ K. S. Low, Metallurgical and industrial radiology. Ill., 7½×5, Pp. vii + 88, 7 s. 6 d. net, Pitman, 1940.

C. D. Moriarty, Röntgenaufnahme unregelmäßiger Querschnitte. *Metal Progr.* 36 (1939) 167 [zit. nach CZ. 110 (1939) II, 4075].

E. A. W. Müller, Fehler-Erkennbarkeit bei der technischen Röntgendurchstrahlung. IV. Bestimmung der Tiefenausdehnung und Tiefenlage des Fehlers, Bewegungsvorgänge. *Arch. techn. Messen* 1939, T 156—158, 9 Fig.

Nettmann, Röntgenstrahlen-Mikroradiographie (eine neue Phototechnik). *Schweizer Archiv* 5 (1939) 365.

T. Nishihara und K. Kojima, Messung der inneren Spannungen an Schweißstücken mittels Röntgenstrahlen. *Trans. Soc. mechan. Engr. Japan* 5 (1939) Nr. 48 [zit. nach CZ. 110 (1939) II, 4338].

O. E. Radczewski, H. O. Müller und W. Eitel, Übermikroskopische Untersuchung der Hydratation des Kalkes. *Zement* 28 (1939) 693—697, 11 Fig.

F. Regler, Deformation and fatigue of metallic materials as detected by



X-rays. Forschungsarb. Metallkunde Röntgenmetalllog. Nr. 26 (1939) 98 pp. [zit. nach CA. 34 (1940) 1598<sup>a</sup>].

J. Sack, Forces acting during the transfer of material through the welding arc. Welding Industry 7 (1939) 234—240, 15 Fig. — *Kinemat. Röntgenbilder*.

H. Schlechtweg, The effect of lattice disturbances on ferromagnetic properties. Tech. Mitt. Krupp Forschungsber. 2 (1939) 163—166 [zit. nach CA. 34 (1940) 10<sup>a</sup>].

H. Steudel, Röntgenprüfung von Bleibronze-Lagerschalen. Z. Metallkd. 31 (1939) 38—39.

A. Thum, K.-H. Saul und C. Petersen, Röntgenographische Spannungsmessung ohne Eichstoff. Z. Metallkd. 31 (1939) 352—358, 12 Fig.

O. Vaupel, Röntgen- und Magnetprüfungen von Lagerschalen. Metallwirtsch. 18 (1939) 764—767, 13 Fig.

F. E. Yeniçay, Einige Anwendungen der Beugung von Röntgen- und Elektronenstrahlen in der Metallurgie. Kimya Annali [Ann. Chim.] 8 (1938) 210—218 [zit. nach CZ. 110 (1939) II, 4075].

## 25. Gemenge verschiedener Stoffarten.

K. Jasmund, Über den Mineralbestand einiger Kaoline unter besonderer Berücksichtigung der kolloiden Größenordnungen. Chemie Erde 12 (1939) 508 bis 535, 14 Fig. — *Debyeogramme*.

P. G. Herold, Mineralogical investigation of chrome-tin pinks as ceramic stains. School Mines Met., Univ. Missouri, Bull., Tech. Ser. 13 (1939) Nr. 2, 18 pp. [zit. nach CA. 34 (1940) 600<sup>a</sup>].

G. Nagelschmidt, Die Identifikation von Mineralien in Bodenkolloiden. J. agric. Sci. 29 (1939) 477—501 [zit. nach CZ. 111 (1940) I, 685].

## Abkürzungen:

- B. = Berichte des Ausschusses 60 des Dtsch. Verb. f. d. Materialprüfungen der Technik, Zerstörungsfreie Prüfung und Struktur der Werkstoffe;  
 BCA. = British Chemical Abstracts; CA. = Chemical Abstracts (USA);  
 CZ. = Chem. Zentralblatt; MA. = Metals and Alloys.



## Autorenregister zu Band 102.

- Banerjee, K., and Sengupta, S. N., 415  
bis 416.  
 Bradistilov, G., 26—46.  
 Chatterjee, N., 245—284.  
 Chorghade, S. L., 112—118.  
 Dehlinger, U., 377—390.  
 Edelman, C. H., and Favejee, J. Ch. L.,  
417—431.  
 Ehringhaus, A., 85—111.  
 Favejee, J. Ch. L., see Edelman, C. H.  
 Mac Gillavry, G. H., see Verweel, H. J. (†)  
 Grütter, O., 48—59.  
 Heritsch, H., 1—12.  
 Hiller, J.-E., 138—142.  
 Hiller, J.-E., 353—376.  
 Hiller, J.-E., und Hofmann, W., 143—144.  
 Hofmann, W., siehe Hiller, J.-E.  
 Ito, T., and Sawada, H., 13—25.  
 Kleber, W., 455—461.  
 Kröger, F. A., 132—135.  
 Kröger, F. A., 136—137.  
 Mellor, D. P., see Quodling, F. M.  
 Menzer, G., 391—414.  
 Nitschmann, G., siehe Spangenberg, K.  
 Nowacki, W., 144—145; 217—218.  
 Nowotny, H., und Zahn, H., 462—463.  
 Pepinsky, R., 119—131.  
 Quodling, F. M., and Mellor, D. P., 146.  
 Robitsch, J., 216—217.  
 Rottenbach, E., siehe von Stackelberg, M.  
 Sawada, H., see Ito, T.  
 Schroeter, J., siehe Strunz, H.  
 Seifert, H., 183—192.  
 Sengupta, S. N., see Banerjee, K.  
 Spangenberg, K., 345—348.  
 Spangenberg, K., und Nitschmann, G.,  
285—308; 309—344.  
 von Stackelberg, M., und Rottenbach, E.,  
173—182; 207—208.  
 Stranski, I. N., 47.  
 Straumanis, M., 432—454.  
 Strunz, H., und Schroeter, J., 71—78.  
 Tertsch, H., 209—215.  
 Verweel, H. J. (†), and Mac Gillavry,  
G. H., 60—70.  
 Wiebenga, E. H., 193—206.  
 Zahn, H., siehe Nowotny, H.

### Verzeichnis der Autoren, deren Bücher in Band 102 besprochen worden sind:

- |  |   |
|--|---|
| Albers-Schönberg, E., 220.<br>Balarew, D., 83.<br>Barth, T. F. W., 350—351.<br>Becker, R., und Döring, W., 349.<br>Beringer, C. C., 219.<br>Beurlen, K., 219.<br>Biltz, W., 220.<br>Correns, C. W., 350—351.<br>Davison, E. H., 221. | Dehlinger, U., 81.<br>Eskola, P., 350—351.<br>Eucken, A., 80.<br>Evans, R. C., 79.<br>Finkelnburg, W., 83.<br>Halla, F., 82.<br>Jung, H., 351—352.<br>Pauling, L., 349.<br>Ulich, H., 81. |
|--|---|

# Sachregister zu Band 102.

(Verzeichnis der behandelten Kristallarten.)

## A.

Adamin 1—12.  
 $\beta$ - $Ag_2S$  462—463.  
 Akanthit 462.  
 Andalusit 1—12.  
 Anthrachinon 415—416.  
 Antimonglanz 143—144.  
 Aragonit 459.  
 Argentit 462.  
 Arsenate (Klassifikation) 71—78.

## B.

$BaCdCl_4 \cdot 4H_2O$  146.  
 Bernsteinsäure 60—70.  
 Boulangerit 138—142.  
 Brookit 13—25.

## C.

$C_6Br_4O_2$  112—118.  
 $C_6Cl_4O_2$  116—117.  
 $C_6H_4 < \begin{smallmatrix} CO \\ CO \end{smallmatrix} > C_6H_4$  415—416.  
 $C_6H_5-C \equiv C-C \equiv C-C_6H_5$  193—206.  
 $COOH-CH_2-CH_2-COOH$  60—70.  
 Calcit 85—111, 216—217, 217—218, 455  
 bis 461.  
 $CdS$  132—135.  
 Coelestin 455.  
 Cuprit 460.

## D.

Diphenyldiacetylen 193—206.  
 Dolomit 455.

## F.

Falkmanit 138—142, 143—144.  
 Fluorit 26—46, 47, 460.

## G.

Gips 345—348.

## H.

Halloysit 417—431.

## K.

Kalkspat s. Calcit.  
 Kieselzinkerz 455

## L.

$Li_2O$  130.  
 $Li(OH) \cdot H_2O$  119—131.  
 Libethenit 1—12.

## M.

$MgCu_2$  (-Typus) 377—390.  
 $MgZn_2$  (-Typus) 377—390.  
 $MnS$  132—135.  
 Montmorillonit 417—431.

## O.

Olivenit 1—12.

## P.

Perchlorat von 1-Dimethylamino-6-hydroxydihydrocarvon (Base I) 48—59.  
 Perchlorat von 6-Dimethylaminocarvon (Base III) 48—59.  
 Perchlorat von 1-Hydroxy-6-dimethylamino-dihydrocarvon (Base II) 48—59.  
 Phosphate (Klassifikation) 71—78.

## Q.

Quarz 85—111.

## R.

Rhodochrosit 455.

## S.

Selen 432—454.  
 Siderit 455.  
 Silbersulfid 462  
 Sphalerite s. Zinkblende.  
 Steinsalz 47, 285—308, 309—344, 345  
 bis 348, 460.

Succinic Acid s. Bernsteinsäure.  
 Sulfide (Klassifikation) 353—376.  
 Sylvin 460.  
 System  $ZnS$ — $CdS$ — $MnS$  132—135.

## T.

$TeO_2$  13—25.  
 Tellur 432—454.  
 Tellurit 13—25.  
 Tetrabromchinon (Bromanil) 112—118.  
 Tetrachlorechinon (Chloranil) 116—117.  
 Tonminerale 417—431.

## V.

Vanadate (Klassifikation) 71—78.  
 Verbindungen vom Typus  $MgCu_2$  und  
 $MgZn_2$  377—390.

## W.

Wolfsbergit 143—144.  
 Wurtzit 136—137.

## Y.

$YF_3$  245—284.  
 Yttrifluorit (künstlicher) 245—284.  
 Yttrifluorit (natürlicher) 245—284.

## Z.

$ZnO$  183—192.  
 $ZnS$  132—135.  
 Zinkblende 136—137, 183—192.,  
 Zinkspat 455.  
 Zirkon 173—182, 207—208.





